

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC**  
**CURSO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS -BACHARELADO**

**KLEITON MELO LIMA**

**TRATAMENTO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA COM ZEÓLITA DO TIPO  
HIDROXISSODALITA PROVENIENTE DAS CINZAS DE REJEITO DE CARVÃO  
MINERAL**

**CRICIÚMA 2019**

**KLEITON MELO LIMA**

**TRATAMENTO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA COM ZEÓLITA DO TIPO  
HIDROXISSODALITA PROVENIENTE DAS CINZAS DE REJEITO DE CARVÃO  
MINERAL**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado  
para obtenção do grau de Biólogo no curso de  
Ciências Biológicas da Universidade do  
Extremo Sul Catarinense, UNESC.

Orientador(a): Prof. (a) Dr. Elídio Angioletto

**KLEITON MELO LIMA**

**TRATAMENTO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA COM ZEÓLITA DO TIPO  
HIDROXISSODALITA PROVENIENTE DAS CINZAS DE REJEITO DE CARVÃO  
MINERAL**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado  
pela Banca Examinadora para obtenção do  
Grau de Bacharel, no Curso de Ciências  
Biológicas da Universidade do Extremo Sul  
Catarinense, UNESC, com Linha de Pesquisa  
em Ecotoxicologia Ambiental.

Criciúma, 28 de novembro de 2019

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Elídio Angioletto- (UNESC) – Orientador

Prof. Fabiano Raup Pereira- Dr. UNESC

Prof. Jairo José Zocche - Dr. UNESC



Aos meus pais, Valdomiro e Izabel por terem estado ao meu lado durante todos esses anos de estudo.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais Valdomiro de Paula Lima e Izabel Melo Lima e as minhas irmãs Cristiane e Mislaine por sempre terem compreendido minhas escolhas durante minha vida acadêmica, agradeço por todo carinho e respeito pela pessoa em que me tornei ao longo da vida acadêmica. Amo-os todos muito!

A minha vó Aparecida Bortoluzi Meneguel (In memoriam), que desde pequeno sempre me mostrou a riqueza de espécies do nosso país e creio que isso foi uma semente em meu coração e contribuiu para que hoje eu seja esse profissional do meio ambiente e defensor da vida. Com lágrimas nos olhos, expresso essa saudade inexplicável. Amo-te eternamente e incondicionalmente!

Gostaria de agradecer em especial ao meu orientador professor Dr. Elidio Angioletto, pelos ensinamentos, pela oportunidade de ingressar em seu laboratório e por essa nova amizade construída durante esse período de TCC e iniciação científica.

A Engenheira Ana Carolina Feltrin por toda a ajuda no desenvolver do trabalho e pela amizade construída durante esse tempo, Obrigado mais uma vez Ana, seu conhecimento é aplausível!

As minhas amigas Thalia Lopes e Maiara Pereira Pacheco que apesar da troca de curso, nossa amizade sempre continuou forte e verdadeira, apesar de alguns desentendimentos, tudo que aconteceu em nossa amizade foi escrito na areia, e já apagou como diz suposto poema que marcou nossa amizade. Obrigado pela compreensão, e aquele bom ouvido para nos escutar nos momentos ruins dessa trajetória acadêmica, desejo muitas felicidades e que se tornem excelentes profissionais! Amo vocês.

Agradeço aos meus colegas de classe pelas boas risadas e momentos juntos durante esses 4,5 anos, foi um prazer estar com vocês, deixo meus votos de sucesso para a área pretendida que vocês seguirem.

Quero agradecer ao pessoal do LADEBIMA pelo ótimo recebimento que tive ao ingressar no laboratório, me senti muito confortável e rodeado de amigos que estavam sempre prontos pra ajudar.

Gostaria de agradecer a FAPESC pela disponibilização da bolsa no projeto de iniciação científica que agregou muito em meu perfil profissional.

E por fim, a aquele que o nome está acima de todo nome e que me sustentou em todos esses anos, DEUS, que cuidou do meu levantar e do meu deitar, obrigado por toda provisão financeira, sentimental e intelectual que a mim chegou nos momentos em que mais precisei.

“Às vezes eu tropeço, caio e me quebro em pedaços. Isso me fortalece. Oxe, se um de mim já é forte, imagine vários!”

Bráulio Bessa



## RESUMO

A drenagem ácida (DAM) é resultante da má disposição de rejeitos de mineração. Esse efluente com pH extremamente ácido acaba por muitas vezes chegando a rios e/ou contaminando solos com metais pesados. Na busca de um método para o tratamento, esse trabalho tem por objetivo fazer o tratamento de drenagem ácida de mina (DAM) com o uso de zeólita do tipo Hidroxissodalita para remoção de metais pesados e avaliar a eficiência deste tipo de tratamento utilizando organismos bioindicadores *Allium cepa*, *Artemia sp* e *Lactuca sativa*. A zeólita foi obtida a partir da cinza do rejeito piritoso passando por um processo hidrotermal e para tanto, foi coletada a DAM na região conhecida como Língua do Dragão na cidade de Siderópolis no estado de Santa Catarina. A remoção dos metais foi investigada variando o tempo, com volume constante de DAM de 2L, que apresentava concentração inicial de ferro 684,6 mg/L manganês 25,95mg/L e Alumínio 131mg/L. Foram realizadas análises para alguns parâmetros tais como pH, Mn, Al, e Fe antes e após o tratamento por adsorção. A remoção dos metais foi investigada com intervalos de tempo, 30,150 e 1440 min com um volume de DAM de 200 mL e uma massa de zeólita de 6g. Para os testes de toxicidade aguda em *Artemia sp.*, os indivíduos (n = 10) foram expostos a concentração de efluente tratado e não tratado sendo comparadas com o controle negativo (sal marinho sintético), para posterior realização dos devidos cálculos Os Bulbos de *Allium cepa* foram expostos as concentrações ao abrigo da luz. A fitotoxicidade foi avaliada através da inibição de crescimento de raiz e da biomassa média da raiz. Para os testes de toxicidade aguda em *Lactuca sativa* foram expostas 10 sementes em cinco placas de Petry preenchidas com 4ml de concentração de efluentes tratado e não tratado. As sementes foram mantidas durante 72h ao abrigo da luz, para esse teste foi aplicado o cálculo ANOVA com Dunnet e germinação. Os resultados obtidos permitem demonstrar que a DAM não tratada apresentou baixo valor de pH (3,2) e após tratamento com zeólita foi observado a elevação do pH (6,0). Os resultados obtidos demonstraram através de resultados cinéticos a eficiência da zeólita na adsorção dos íons de ferro e alumínio presentes na DAM. Constatou-se que para as *Artemias* sp. quando expostas a DAM não tratada apresentou alta toxicidade (CL50 = 100%) e após os tratamentos uma baixa letalidade. Nos ensaios de fitotoxicidade houve significativa inibição de raízes \*\*\*( $p < 0.001$ ), expostas a DAM não tratada, quando comparadas a DAM tratada nos respectivos tempos, 30min (5,1cm + 4,1cm), 150 min (4,6cm + 5,6cm), 1440min (5,6cm+7,6cm). Para *Lactuca sativa* mesmo com o tratamento ainda apresentou toxicidade aos modelos biológicos principalmente no tempo de 30min para o hipocótilo. Pode-se notar a eficiência da zeólita no teste de adsorção e posteriormente o uso desse efluente tratado expostos aos bioindicadores.

Palavras-chave: Adsorção, Drenagem Ácida, Bioindicadores, Zeólitas .

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 Estrutura da zeólita sodalita .....	19
Figura 2 Foto do microcrustáceo de água salgada <i>Artemia salina</i> .....	21
Figura 3 Ilustração da <i>Allium cepa</i> L .....	22
Figura 4 Ilustração da <i>Lactuca sativa</i> (Alface).....	23
Figura 5 Testes de adsorção para concentrações de massa .....	26
Figura 6 Esquema de preparação e execução do teste de Letalidade em <i>Artemia salina</i> .....	27
Figura 7 Esquema do Teste de fitotoxicidade em <i>Allium cepa</i> .....	29
Figura 8 Representação esquemática do teste de fitotoxicidade com <i>Lactuca sativa</i> .....	30
Figura 9 Teste de adsorção de Alumínio.....	33
Figura 10 Teste de adsorção de Ferro .....	34
Figura 11 Teste de adsorção de Manganês .....	35
Figura 12 Índice de letalidade (%) obtido através do Teste de toxicidade aguda utilizando <i>Artemia salina</i> . Com o efluente tratado com zeólita e não tratado. ....	42
Figura 13 Número médio de raízes no teste de fitotoxicidade em <i>A. cepa</i> , gerado antes e após os tratamentos com sete dias com significância de ***( $p < 0,001$ ) comparado ao controle e ***( $p < 0,001$ ) comparado ao não tratado, analisado pela Anova com Dunnet. ....	45
Figura 14 Gráfico demonstrando a biomassa média de raízes em mg/raiz das amostragens controle, água, e de DAM antes e após os tratamentos. ....	46
Figura 15 Gráfico do comprimento das raízes (cm) de <i>A. cepa</i> expostas aos efluentes de entrada, água mineral e DAM não tratada e de saída com os respectivos tratamentos. ....	48
Figura 16 16 Teste de fitotoxidade em <i>Allium cepa</i> no efluente não tratado Fonte: AUTOR, 2019.....	49
Figura 17 Teste de fitotoxidade em <i>Allium cepa</i> no tratado de 1440min Fonte: AUTOR, 2019.....	50
Figura 18 Gráfico do comprimento médio das raízes (cm) e hipocótilo de <i>A. cepa</i> expostas aos efluentes de entrada, água mineral e DAM não tratada e tratado de com os respectivos tratamentos.....	53

Figura 19 Gráfico do comprimento médio das raízes (cm) de A. cepa expostas aos efluentes de entrada, água mineral e DAM não tratada e tratada com os respectivos tratamentos. ....	54
Figura 19 Gráfico do comprimento médio do Hipocótilo (cm) de sementes alface expostas aos efluentes de entrada, água mineral e DAM não tratada e tratada com os respectivos tratamentos.....	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela1 – Parâmetros físico-químicos da drenagem ácida de mina de carvão e respectivos valores de referência previstos pela Resolução no 357 do CONAMA ...27

Tabela 2 – Resultado da análise do pH antes e após tratamento com rejeito piritoso calcinado.  
.....33

Tabela 3 – Redução percentual dos metais com tempo de tratamento .....38

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Fe        Ferro

Al        Alumínio

Mn        Manganês

DAM      Drenagem Ácida de Min

CONAMA    Conselho Nacional do Meio Ambiente

EMBRAPA Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>11</b>
<b>2 OBJETIVOS</b>	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
<b>3. REFERENCIAL TEORICO</b>	<b>17</b>
3.1 GERAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA	17
3.2 ZEÓLITAS	18
3.2.1 CONCEITO	18
3.2.2 Zeólita Hidroxissodalita	19
3.3 BIOINDICADORES	20
3.3.1 <i>Artemia salina</i>	20
3.3.2 <i>Allium cepa</i> L.	21
3.3.3 <i>Lactuca sativa</i> (Alface)	22
3.3.4 EFEITOS BIÓLOGICOS	23
<b>4 METODOLOGIA</b>	<b>25</b>
4.1 COLETA DE DRENAGEM ÁCIDA	25
4.1.2 Teste de adsorção para Mn, Fe, Al utilizando zeólita para tratamento de DAM.	25
4.1.3 TOXICIDADE AGUDA EM <i>Artemia salina</i>	26
4.1.4 AVALIAÇÃO DA FITOTOXICIDADE EM <i>Allium cepa</i> L.	28
4.1.5 TOXICIDADE AGUDA EM <i>Lactuca sativa</i>	29
<b>5.0 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS</b>	<b>31</b>
5.1 ANÁLISE DE PH DA DAM SEM TRATAMENTO	31
5.2. ANÁLISE DA DAM TRATADA	31
5.2.1 Análise do pH	31
5.2.2 Análises químicas	32
5.2.2.1 Quantificação do alumínio	32
5.2.2.2 Quantificação do Ferro	33
5.2.2.3 Quantificação do Manganês	35
5.2.2.4 Considerações gerais sobre adsorção dos íons metálicos	35
<b>5.3 TESTES DE ECOTOCIXIDADE</b>	<b>38</b>

5.3.1 TOXICIDADE AGUDA EM <i>Artemia Salina</i> .....	38
5.3.2 FITOTOXICIDADE AGUDA EM <i>Allium cepa</i> .....	40
5.3.3 TOXICIDADE EM <i>Lactuca sativa</i> .....	48
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>53</b>
<b>7 TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>55</b>
<b>8 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>56</b>
<b>9 ANEXO(S).....</b>	<b>62</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O carvão é considerado a principal fonte energética não renovável do mundo . Hoje, as maiores reservas brasileiras de carvão estão localizadas no Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná com 28,8 bilhões, 3,4 bilhões e 100 milhões de t. Com a extração do carvão cria-se também certos impactos ambientais produzidos durante as etapas de lavra do beneficiamento do carvão que acaba com grandes pilhas e disposição de resíduos sólidos estéreis e rejeitos. (Fungaro *et al.*, 2006)

No entanto a instalação de um empreendimento desse porte pode proporcionar consideravelmente a comunidade do entorno certo benefício econômico como o aumento de emprego e renda, bem como a disponibilidade de novos serviços diretos e indiretos, da arrecadação de impostos e melhoria da qualidade de vida. Porém o mesmo pode acarretar alterações indesejáveis na paisagem e nos ecossistemas próximos.

Posteriormente um dos principais impactos gerado pela atividade mineração é a poluição hídrica que é causada pelo fenômeno da drenagem ácida de minas (DAM). Os estéreis dos rejeitos de mineração de carvão são altamente ricos em sulfetos de ferro que se oxidam em presença do ar, da água e da ação de bactérias . Estes estéreis e rejeitos ricos em sulfetos de ferro entram em contato com o ar e a água e começam a oxidar-se com a ação de bactérias formando assim uma solução aquosa ácida (MELLO; DUARTE; LADEIRA, 2014).

A drenagem ocorre em áreas onde é exposto o mineral que será lavrado, esse resíduo geralmente está sob a forma de sulfetos ou associados às rochas encaixantes (ANGIOLETTO.,*et al* 2012). Os resíduos gerados por esta atividade (estéreis e rejeitos) ricos em sulfetos, ao ficarem expostos no ambiente, à água e ao ar, oxidam-se gerando acidez (BARBOSA, 2001).

Alguns fatores podem contribuir e influenciar para a formação da drenagem ácida de mina, entre eles há o depósito incorreto dos rejeitos de mineração que foram deixados expostos ao ar livre . Outros elementos como a pirita encontrada no carvão, e outras rochas sedimentares, quando fica exposta em um ambiente oxidante, dá início a um processo pedogenético denominado de sulfurização, onde os materiais contendo sulfetos acabam sendo oxidados e precisam estar em boa



quantidade disponíveis em toda a pilha do rejeito ao longo do processo de oxidação. O fator oxidante por sua vez depende da porosidade para a absorção dessa solução aquosa ácida e da presença de água nos poros da pilha estéril. (BITENCOURT et al., 2015).

A drenagem ácida ainda apresenta um perigo potencial para os solos onde entra em contato, devido aos materiais sulfetados do depósito dos rejeitos, que devido a condições ambientais extremas como inundações das planícies aluviais dos rios contaminados pela drenagem ácida de mina. Contudo, a característica poluidora se destaca pela acidez dessa solução e quantidade de metais dissolvidos.

Algumas dessas medidas, na intenção de minimizar ao máximo os impactos ambientais ao longo da vida útil da mina, facilitam os processos de recuperação quando não há mais atividades. Porém, quando este planejamento do empreendimento de mina não ocorreu, torna-se de extrema importância o planejamento e desenvolvimento de um trabalho de recuperação ambiental, onde os aspectos técnicos e ambientais associam-se aos econômicos e sociais (Trindade *et al*, 2002).

A drenagem ácida de mineração representa uma grande ameaça para saúde humana, animais e sistemas ecológicos. Isto é determinado pela carga de contaminantes pesados presentes na solução, como por exemplo,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , que são elementos não biodegradáveis e ainda pela própria acidez da DAM. Embora a pirita seja comumente citada em estudos com drenagem ácida, outros minerais sulfetados também são encontrados frequentemente em rejeitos de mineração (BITENCOURT et al., 2015).

Toda a deposição de rejeitos de carvão contendo pirita quando realizada em grandes áreas e a céu aberto podem proporcionar as condições necessárias para o enxofre e o ferro reagirem com o oxigênio do ar e da água na presença ou não de microrganismos acarretando a formação de DAM.

O resultado desses processos químicos e biológicos é a formação de compostos sulfurosos que contaminam o solo, as águas de superfície e as águas de aquíferos profundos.

Com o avanço das novas tecnologias também as tradicionais para o tratamento de água para consumo humano, como, floculação, decantação, filtração e desinfecção, em geral, não são sempre eficientes na remoção de metais solúveis em águas. O processo atualmente aplicado à remoção de íons metálicos solúveis em água é a precipitação (MELLO; DUARTE; LADEIRA, 2014).

A presença da drenagem ácida de mina torna muito mais dispendiosa a recuperação das áreas atingidas, dificultando, por exemplo o reflorestamento. Nas técnicas mais convencionais para a neutralização de drenagem ácida, são utilizados reagentes alcalinos como  $\text{CaO}$  e  $\text{CaCO}_3$  que são os mais utilizados em áreas de mineração. Essas técnicas visam o aumento de pH da solução e a remoção de metais na forma de hidróxidos, formando assim o principal subproduto característico da neutralização, a lama (MARIANA; HASAN; LUCENA, 2016).

Dentro desse contexto muitos estudos estão sendo propostos e conduzidos com a finalidade de minimizar os impactos ambientais causados pela drenagem ácida. Sendo assim, a utilização de zeólitas tem sido alvo de pesquisas e estudos tecnológicos principalmente acerca de suas propriedades catalíticas de peneira molecular, troca catiônica e adsorção (AKCIL; KOLDAS, 2006)

Nos últimos anos os processos industriais utilizando zeólitas naturais ou sintéticas tem aumentado e continuamente estão surgindo novas aplicações e síntese desse material. Esse grande conjunto de aplicações ocorre porque as zeólitas apresentam características específicas de sistemas de cavidades tridimensionais que possibilitam a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos. Assim umas de suas principais aplicações é como material adsorvente de íons que estão presente nas drenagens ácidas de mina (SHINZATO, 2007).

A síntese de zeólitas utilizando cinzas leves de carvão é uma alternativa de processos industrial já comprovada. A adaptação na formulação e a otimização dessas zeólitas com vistas ao uso de toda cinza produzida na combustão de rejeitos da produção de carvão mineral e a aplicação para o tratamento de drenagens ácidas de mineração devem ser estudadas. Sendo assim, muitos estudos atuais estão sendo desenvolvidos para testar o uso e o potencial de diferentes zeólitas, e

pesquisas no campo do desenvolvimento de novas metodologias para a realização de síntese da zeólitas a partir de diferentes matérias-primas (Angioletto *et al.*, 2010).



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Testar a eficiência de zeólita hidroxissodalita obtida a partir de cinzas de rejeitos de carvão mineral na remoção de metais presentes em drenagem ácida de mineração.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Fazer a utilização de zeólita do tipo hidroxissodalita na adsorção Ferro; Manganês e Alumínio presentes na drenagem ácida de mina.
- Avaliar a eficiência do tratamento através de bioindicadores como: raiz de cebola, sementes de alface, *Artemia sp.*

### 3. REFERENCIAL TEORICO

#### 3.1 GERAÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA

A atividade de mineração no Sul do estado de Santa Catarina foi de extrema importância para a economia da região, pois a instalação de um empreendimento de mineração proporciona para comunidade uma força econômica e também oportunidade de empregos diretos e indiretos. No entanto, essa atividade destaca-se também como uma das maiores responsáveis pelos impactos ambientais, com severos impactos, resultantes de suas etapas de lavra, beneficiamento e disposição de resíduos sólidos e efluentes líquidos (MADEIRA, 2011).

A (DAM) é formada quando certos materiais compostos de sulfeto ficam expostos ao gás oxigênio, água e microrganismos presentes no ambiente. Mesmo ocorrendo naturalmente, a atividade de mineração contribui para a aceleração dos processos aumentando a quantidade de sulfetos expostos ao meio ambiente). Sendo assim, se torna um grande problema com origem nas atividades de mineração e ocasionado mais especificamente pela má disposição dos resíduos de carvão (LEMOS, 2015).

A drenagem ácida de minas (DAM) é gerada principalmente pela oxidação de minerais contendo sulfetos e possui alta capacidade de lixiviação. Estas drenagens são caracterizadas por ter um pH muito baixo, alta condutividade e altas concentrações de Al, Fe, Mn, entre outros metais, que auxiliam na potencialização da acidez destas drenagens (CAMPANER, 2009).

A atividade de mineração de carvão em Santa Catarina fez por anos que a região ocupasse posição de destaque contribuindo para o bom desenvolvimento da região. No entanto essa atividade quando é mal gerida pode causar sérios impactos nos ecossistemas e atingir leitos de rios, poluir o ar e contaminar os solos e prejudicar a fauna e flora da região.

Atualmente na região carbonífera, encontra-se ainda em muitos lugares grandes pilhas de depósito de rejeitos de mineração, e as bacias hidrográficas de maior expressão dessa região estão parcial ou completamente contaminadas com

os rios e córregos apresentando pH próximo a 3 causando uma poluição visual. (CITADINI-ZANETTE, 2002).

### 3.2 ZEÓLITAS

#### 3.2.1 CONCEITO

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados de cadeia aberta altamente cristalino pertencente grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos cuja unidade estrutural básica (ou unidade primária) de construção são unidades tetraédricas de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ligados entre si através de átomos de oxigênio formando redes tridimensionais. (OLIVEIRA;RUBIO, 2006; SÁNCHEZ, 2011; ANTUNES, 2012; FIGUERÊDO, 2013).

Atualmente alguns tipos de zeólitas têm sido utilizadas com grande sucesso como peneiras moleculares em muitas aplicações industriais. As zeólitas se destacam por suas características resistentes a altas temperaturas e pressões e podem permanecer intactas e resistir às alterações estruturais em ambientes quimicamente agressivos e são amplamente utilizadas em reações catalisadas. (LUNA;SCHUCHARDT, 2001; NIWA *et al.*, 2013; SHAMS;AHI, 2013).

As zeólitas assumiram a posição de catalisadores mais importantes na indústria química, no entanto, também são utilizadas como adsorventes para purificação de alguns gases e em trocas iônicas em detergentes. Em 1936 houve também sua aplicação em processos de craqueamento de petróleo (MENDONÇA 2005).

Zeólitas atualmente são utilizadas principalmente como adsorventes e como trocadores iônicos em detergentes. Neste sentido tem-se pensando em alternativas para a disposição e utilização do rejeito de carvão, visando principalmente o processo de tratamento hidrotérmico na síntese de zeólitas para possíveis utilizações como melhoramento de solo e até em indústrias cerâmicas(WANG *et al.*, 2015).

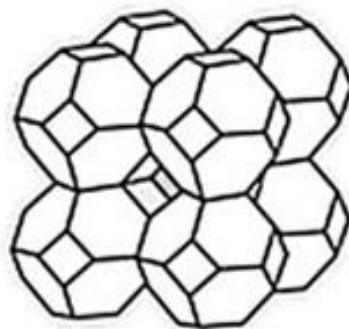
### 3.2.2 Zeólita Hidroxissodalita

As zeólitas são aluminossilicatos altamente micro porosos que podem ser utilizadas em certos processos industriais bem como na remediação de águas contaminadas com por exemplo drenagem ácida de mina. Algumas zeólitas são espécies sintéticas desses materiais como a hidroxissodalita e a cancrinita que podem ser utilizadas como adsorventes, como amônia, gás hélio e, até mesmo, gás hidrogênio em misturas fluidas. A capacidade de adsorção dessas zeólitas por troca iônica é altamente seletiva (MAIA, 2011).

De modo geral, o processo de formação da estrutura de uma zeólita se inicia através de um tetraedro  $TO_4$  isolado até a formação da estrutura específica da zeólita desejada. Toda essa estrutura confere a zeólita um sistema regular de canais e cavidades e características muito importantes que permitem as zeólitas serem aplicadas para finalidades que exigem troca iônica, catálise e adsorção. A zeólita sodalita é resultado do agrupamento de poliedros que geram certas famílias de zeólitas (SANTOS et al., 2001).

A figura 1 ilustra a estrutura da zeólita do tipo sodalita. É possível observar a existência de anéis de quatro membros e de seis membros, de cavidades sodalita com os prismas hexagonais.

Figura 1 Estrutura da zeólita sodalita



Fonte: SANTOS, 2011 com modificações

Sendo assim, o estudo sobre esses materiais tem cada vez mais despertado interesse por parte de empresas devido duas propriedades específicas como: troca



iônica, estabilidade térmica, propriedades catalisadoras, entre outras (ALGOUFI; HAMEED, 2014).

### 3.3 BIOINDICADORES

A bioindicação utiliza organismos, seja animal ou vegetal nas avaliações toxicológicas de compostos químicos, como por exemplo em drenagens ácidas. O uso de bioindicadores e biomarcadores na avaliação da toxicidade de compostos químicos de origem antrópicas em áreas impactadas é um apção que vem sendo amplamente utilizado durante as décadas (OLIVEIRA RIBEIRO et al., 2005). No entanto para a escolha de um bioindicador alguns fatores devem ser observados, como sua abundância e disponibilidade no ambiente, bem como sua praticidade e rapidez nas respostas ecológicas nos testes a que for submetido. (BOHRER, 1995).

#### 3.3.1 *Artemia salina*

A *Artemia salina* (Figura 2) é um microcrustáceo da ordem Anostraca que vive em água salgada e em muitos ambientes marinhos do planeta e serve como alimento vivo para peixes (NASCIMENTO et al., 2008).

Esse bioindicador vem sendo utilizado desde a década de 70 e vem desde então sendo utilizada em vários trabalhos das diversas áreas do conhecimento, em testes de toxicidade aguda. O teste de toxidade tem por finalidade receber respostas rápidas em um curto período de tempo sobre os compostos que estão sendo analisados, seja efluentes, solos, entre outros. (ARAGÃO; ARAÚJO, 2006).

Atualmente podemos encontrar ovos de *A. salina* em agropecuárias e loja de animais pois o mesmo serve como alimento para algumas espécies de peixes. Os ovos podem ser colocados em água marinha e eclodem em até 48h gerando larvas para uso no experimento (JERRY; ROGERS, 1998).

Figura 2 Foto do microcrustáceo de água salgada *Artemia salina*



Fonte: Kribenses 2010.

Geralmente certos compostos químicos em determinada concentração são letais para às larvas de *A. salina*. Assim, a letalidade a este microcrustáceo pode ser utilizada como um indicador rápido e simples durante testes de tratamento com efluentes. (RAHMAN; CHOUDHARY; THOMSEN, 2001).

### 3.3.2 *Allium cepa* L.

Alguns vegetais superiores por um longo tempo já vêm sendo usados para o monitoramento de efluentes contaminados (CONTE *et al.*, 1998; TIMBREL, 1999; RANK *et al.*, 2002). A *Allium cepa* L. (cebola), é um vegetal pertencente à família Alliaceae (Figura 2), da ordem Liliales (SOUZA; LORENZI, 2005).

A *Allium cepa* L. (Figura 3) pode ser adquirida facilmente em supermercados e possui uma praticidade de manipulação, possui baixo custo, resposta ecológica rápidas em um breve período de tempo e, pelo uso de metodologias simples, que basicamente consiste na exposição da base de seus bulbos a substâncias em estudo ou aos efluentes que se deseja analisar durante um certo período de tempo que geralmente são sete dias. Ao final da exposição mede-se o comprimento e biomassa de suas raízes comparando-as ao teste controle (TEIXEIRA, 2008).

Figura 3 Ilustração da *Allium cepa* L



Fonte: AUTOR, 2019

### 3.3.3 *Lactuca sativa*

*Lactuca sativa* é uma planta herbácea que pertence a família Asteraceae. (JÚNIOR; KLAR, 1997).

A alface (*Lactuca sativa*) é pertencente à família Asteraceae, sendo uma das hortaliças folhosa, muito cultivada em diversos países.

Assim como os outros bioindicadores citados acima, os ensaios de toxicidade com *Lactuca sativa* são muito viáveis diante de seu baixo custo e suas vantagens de sensibilidade, germinação e simplicidade. Para boa parte das plantas a toxidade surge quando moléculas ou íons tóxicos presentes na água ou solos são absorvidos e acumulados em seus tecidos em concentrações suficientes altas para provocar danos fisiológicos e reduzir seu desenvolvimento (LEAL *et al.*, 2009).

Figura 4 Ilustração da *Lactuca sativa* (Alface)



Fonte: GRYCZAK *et al.*, 2018 com modificações

### 3.3.4 EFEITOS BIOLÓGICOS

Nos últimos anos têm surgido muitos avanços significativos sobre os mecanismos de monitoramento de ecossistemas aquáticos. Os corpos hídricos são ecossistemas complexos e que exigem uma percepção e integração de diferentes áreas do conhecimento que devem ter como prioridade o gerenciamento eficiente para preservação das fontes e corpos hídricos. (BUSS; OLIVEIRA; BAPTISTA, 2008).

A fim de tornar eficientes as metodologias tradicionais utilizadas, é fundamental a integração desses resultados com as características ecológicas dos organismos estudados e ecossistemas (Rosenberg; Resh, 1993, Buss et al., 2003).

Essa temática, é conhecida de monitoramento biológico ou biomonitoramento, baseia-se nas respostas dos organismos em relação ao meio onde vivem, pois, a biota aquática é capaz de responder a uma série de distúrbios sendo eles (naturais ou antropogênicos (Cairns; Pratt, 1993).

É importante esclarecer que a integração entre os métodos já conhecidos e os fornecidos pela análise biológica, há que se levar em consideração que o monitoramento através desses métodos físico-químicos aborda o tipo e a

intensidade de fatores, interferindo de forma indireta sobre os organismos (fonte). Enquanto o biomonitoramento fornece informações sobre os efeitos de estressores no sistema biológico, criando a oportunidade de inferir sobre a qualidade e quantidade daquele estressor (fonte).

## 4 METODOLOGIA

Neste capítulo se aborda a metodologia aplicada para o desenvolvimento deste trabalho. Cabe salientar que a síntese e caracterização da zeólita foi realizada pelo autor anteriormente em trabalho de iniciação científica, cujo relatório está no Anexo I.

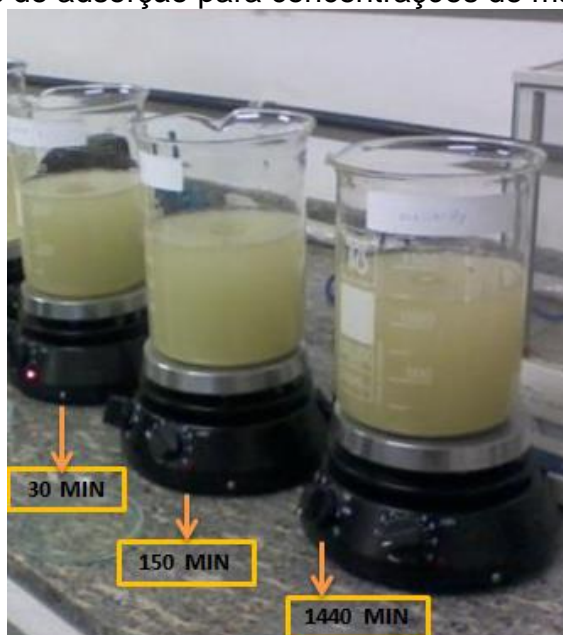
### 4.1 COLETA DE DRENAGEM ÁCIDA

A coleta da drenagem ácida para os testes de adsorção foi realizada na lagoa língua do dragão que se situa junto a estrada geral do rio Jordão no município de Siderópolis. A coleta foi manual e coletou-se 20L do efluente.

#### 4.1.2 Teste de adsorção para Mn, Fe, Al utilizando zeólita para tratamento de DAM.

Os testes de adsorção foram realizados baseado na metodologia de (ANTUNES, 2012) adaptado, em temperatura ambiente, controlando-se o tempo de adsorção (30, 150, 1440 min) e utilizando-se uma quantidade padrão de massa de zeólita (6 g) para uma quantidade de efluente de DAM (200 mL), ilustrado na figura 5. Foi estabelecido a massa de (6g) de zeólita com base nos valores de massa utilizadas por Antunes (2012) que utilizou massas de 5, 10, 15, 20 e 30g de zeólita. Após os tempos de adsorção o pH das soluções foi medido.

Figura 5 Testes de adsorção para concentrações de massa



Fonte: ANTUNES, 2012 com modificações.

A amostra de DAM apresentou um pH inicial de 3. Primeiramente também se quantificou a quantidade de metais, ferro, manganês e alumínio e deu-se início ao procedimento experimental. Nos tempos estipulados, foram retiradas alíquotas de 20 mL da solução com zeólita, suficientes para realização de análise de absorção atômica, para poder quantificar a adsorção dos íons ferro, manganês e alumínio pela zeólita.

O equipamento utilizado para a análise foi o Espectrômetro de Absorção Atômica Forno de Grafite (Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer. AA240FS - Varian). O pH foi medido utilizando-se pHmetro (modelo W3B, marca BEL). A análise estatística aconteceu com o auxílio do software Microsoft Excel gerando os gráficos para os testes de adsorção. Os resultados quantitativos foram representados como média e desvio padrão.

#### 4.1.3 TOXICIDADE AGUDA EM *Artemia salina*

Para os testes com *Artemia salina* destaca-se uma das principais metodologias proposta por Meyer em 1982. Essa metodologia emprega o uso de *Artemia salina* para avaliação de extratos e frações de produtos naturais. Esta

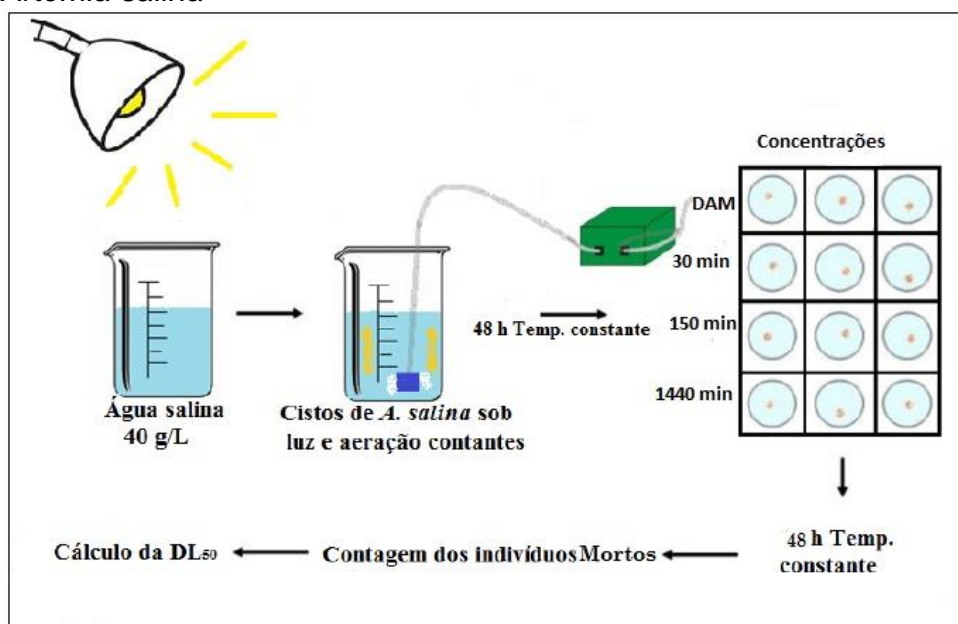
metodologia é uma das mais citadas e sujeita a adaptações (HARADA; NICHIKUMA, 2009).

Os ensaios de letalidade em *Artemia salina* foram realizados de acordo com a metodologia proposta por Meyer (1982), feita adaptações. A execução destes ensaios se deu conforme a ilustração da figura 6. Os cistos de *Artemia salina* foram colocados em uma solução salina, água e sal marinho com uma concentração de 30 g/L, com aeração e ao abrigo da luz por 48 horas.

Após o preparo das soluções, foram coletados os náutilos ( $n = 10$ ) com uma micropipeta e transferidos para os poços nos quais estavam presentes as soluções água salina e os efluentes tratados e concentrações. Os poços foram separados conforme a metodologia adaptada, havendo poços com o controle, água salina e poços com a drenagem ácida bruta e ainda os poços contendo efluentes tratados de 30, 150 e 1140min com as mesmas concentrações de sal. Em cada poço da placa foi adicionado 2 mL de água salina, uma solução de sal marinho sintético (30g/L) juntamente com o efluente em estudo. Os testes foram realizados por 24 horas, a temperatura de 25 °C.

Num momento posteriormente as 24 horas de exposição, foram contados os indivíduos sobreviventes.

Figura 6 Esquema de preparação e execução do teste de Letalidade em *Artemia salina*





Fonte : BORTOLOTTI, 2007 (adaptado).

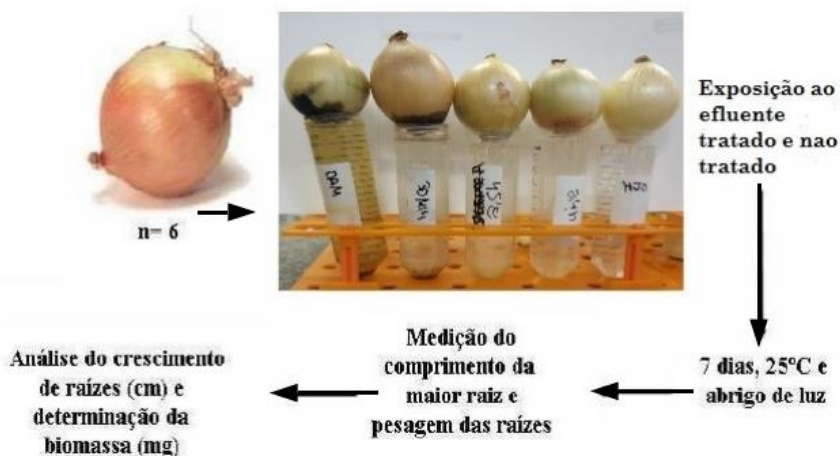
#### 4.1.4 AVALIAÇÃO DA FITOTOXICIDADE EM *Allium cepa* L.

O teste de fitotoxicidade foi conduzido através do teste de inibição de crescimento de raízes *Allium cepa* conforme descrito por Fiskesjö (1985) com adaptações. Os bulbos foram adquiridos em um comércio próximo e mantidos em local adequado livre de umidade e ao abrigo da luz.

Anteriormente ao teste foram removidas cuidadosamente as raízes velhas e secas, tentando não mudar a área radicular. Na sequência foram preparados 750 mL, ao todo, de efluente tratados, 30, 150, 1440 min e 200 mL de DAM e de controle 0% (água mineral). Os bulbos ( $n = 6$ ) foram expostos por sete dias a 50mL na concentração de 100% do efluente não tratado e dos tratados, assim também para a água mineral comercial (controle negativo), a 25°C e ao abrigo da luz, conforme representado na Figura 7. Em um período de 24h as amostras eram preenchidas para manter o nível inicial do líquido. Ao final dos sete dias de exposição foi realizada a medição da maior raiz de cada bulbo e comparada com o controle, foi pesado a biomassa dos bulbos úmidos da *Allium cepa* L. (FISKESJÖ, 1985).

A análise dos resultados foram efetuadas através de Análise de Variância (ANOVA), com auxílio do teste de Dunnet, utilizando o software GraphPad Prism 5.0 (GraphPad Inc. San Diego, CA, USA), admitindo-se um nível de significância de  $^{*}(p<0,05)$ ,  $^{**}(p<0,01)$  e  $^{***}(p<0,001)$ .

Figura 7 Esquema do Teste de fitotoxicidade em *Allium cepa*



Fonte: adaptado de Bortolotto (2007).

#### 4.1.5 TOXICIDADE AGUDA EM *Lactuca sativa*

O método para os ensaios com *Lactuca sativa* é um teste onde se observa o crescimento das raízes, e leva em consideração não só o comprimento das raízes após um determinado tempo de exposição ao agente tóxico ou efluente líquido, também é analisado o número de sementes que germinaram após o período de exposição. O método utilizado nesse trabalho é proposto por Sobrero e Ronco (2004) com adaptações.

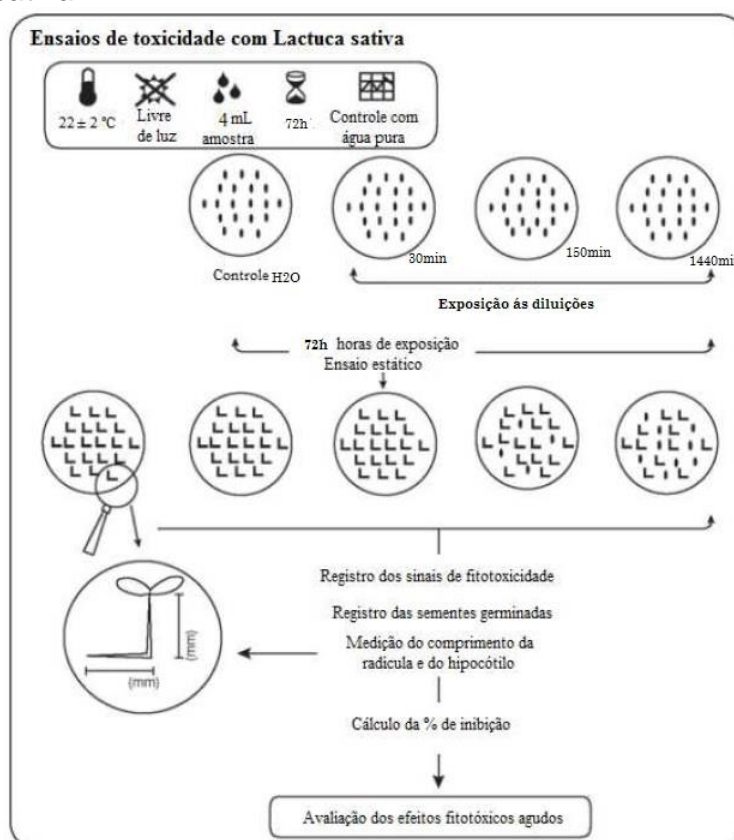
Primeiramente, as amostras de drenagem ácida de mina tratada foram tratadas por processo de adsorção com uma massa de zeólita (6 g). Os ensaios foram realizados em placas de Petri de 90 mm de diâmetro ( $n = 10$ ), sendo colocado um disco de papel filtro sobre cada placa. De acordo com a metodologia, para o acompanhamento do crescimento das radículas e do hipocótilo, o papel filtro foi saturado com 4mL de amostra dos efluente tratados e não tratado além de um controle utilizando apenas água mineral. Nas placas foram distribuídas 10 sementes de *Lactuca sativa* espalhadas igualmente.

As placas foram isoladas e na ausência de luz, com temperatura controlada na faixa de  $22 \pm$ . A avaliação da fitotoxicidade foi analisada através da comparação dos efeitos observados na germinação das sementes expostas às amostras tratadas, não tratadas e o controle. A leitura dos resultados foi realizada após 72 h

de exposição (Figura 8). Após esse tempo, obteve-se a concentração letal das sementes, bem como os efeitos na germinação no crescimento da radícula e do hipocótilo. Posteriormente, foram analisados os parâmetros índice percentual de germinação e comprimento em (mm) do hipocótilo e da radícula.

Para determinação do efeito na germinação da radícula e hipocótilo, foram realizadas medidas de ambas estruturas em cada uma das sementes com o auxílio de paquímetro digital. O teste de germinação das sementes e de crescimento das radículas foi realizado considerando desde o nó (região de transição entre a raiz e o hipocótilo) até o ápice radicular. Para medir o hipocótilo, considerou-se desde o nó até a inserção dos cotilédones. A representação esquemática deste teste pode ser visualizada na figura 8.

Figura 8 Representação esquemática do teste de fitotoxicidade com *Lactuca sativa*



Fonte: Adaptado de Sobrero e Ronco (2004).

Para os testes de germinação das sementes foram feitas adaptações necessárias acordo com os objetivos do trabalho apresentado

## 5.0 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

### 5.1 ANÁLISE DE PH DA DAM SEM TRATAMENTO

Os resultados dos parâmetros da drenagem ácida de mina de carvão sem tratamento (bruta) utilizada neste trabalho e os valores previstos pela Resolução no 357 do CONAMA estão apresentados na tabela 1. Pode-se constatar que a amostra de drenagem bruta possuía um baixo valor de pH e expressiva concentração de ferro e alumínio, além da presença de manganês. Quando comparados aos valores dispostos na resolução, no qual estabelece também que o pH deverá estar entre 6,0 a 9,0 para ser lançado no meio ambiente.

Tabela 1: Parâmetros físico-químicos da drenagem ácida de mina de carvão e respectivos valores de referência previstos pela Resolução no 357 do CONAMA.

Parâmetros físico-químicos	Drenagem Ácida	Resolução no 357/CONAMA
pH	2,5	5,0 a 9,0
Alumínio (mg.L-1)	131 mg/L	NP
Ferro (mg.L-1)	684,60 mg/L	15,0 mg/L Fe
Manganês (mg.L-1)	25,95 mg/L	1,0 mg/L Mn

Fonte: Dados do pesquisador (2019).

### 5.2. ANÁLISE DA DAM TRATADA

#### 5.2.1 Análise do pH

Observou-se que após o tratamento com a zeólita hidroxissodalita a drenagem ácida de mina elevou o pH de 2,5 para 6, portanto, já dentro dos valores determinados pela legislação do CONAMA. Na tabela 2 pode-se observar a elevação do pH da drenagem ácida de mina conforme os tempos de exposição aos tratamentos.

Tabela 2: Resultado da análise do pH antes e após os respectivo tratamento.

DAM bruta	2,5
30 min	6
150 min	7
1440 min	7

Fonte: Dados do pesquisador (2019).

De acordo a resolução (CONAMA, 2005) os efluentes de qualquer fonte poluidora poderão ser lançados de forma direta ou também indireta na rede hidrográfica somente após passar por uma remediação e desde que apresentem parâmetros físico-químicos compatíveis com o corpo receptor e os valores de referência preconizados pela sua normativa. Neste contexto, observa-se que as drenagens avaliadas no trabalho após tratadas apresentaram um pH compatível com a resolução, atendendo assim parte dessa normativa.

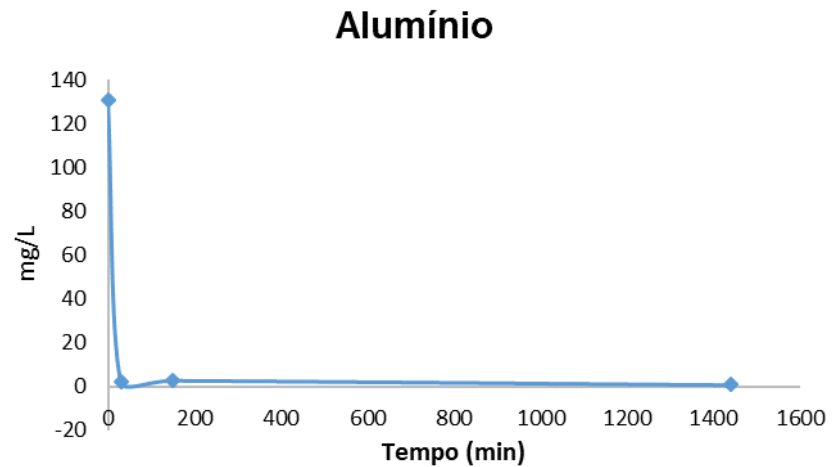
### 5.2.2 Análises químicas

#### 5.2.2.1 Quantificação do alumínio

As composições químicas da DAM em contato com o material zeolítico (variando o tempo) estão apresentadas nas figuras 9, 10 e 11 onde estão ilustrados os resultados obtidos nas análises de adsorção de alumínio, ferro e do manganês, respectivamente, todos tratados utilizando massa de (6g) de zeólita hidroxissodalita.

Pode-se observar na figura 9 que o resultado mostra um decréscimo na concentração de alumínio na DAM no primeiro ensaio com um tempo de 30 min. A remoção foi rápida nos estágios iniciais de contato e apresentou leve aumento no tempo de 150 min permanecendo, relativamente estável para o tempo de 1440 min.

Figura 9 Teste de adsorção de Alumínio



Fonte: Dados do pesquisador.

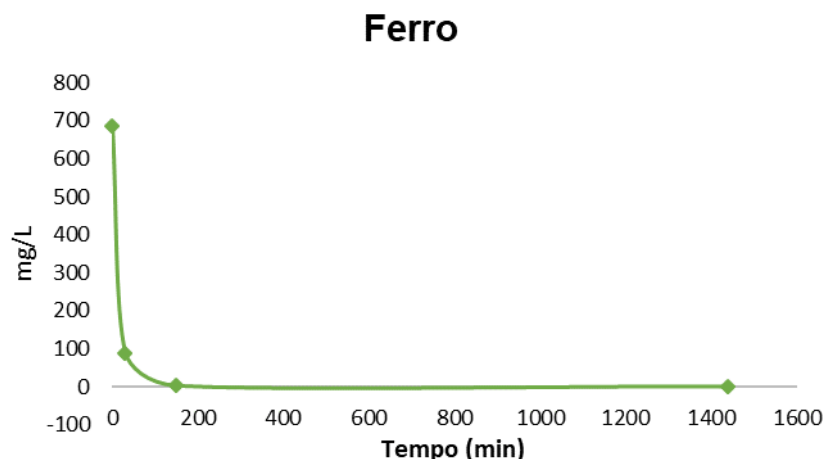
Essas pequenas diferenças constatadas podem ser decorrentes de limitações nos ensaios. Na análise do comportamento da adsorção com a variação do tempo pode-se afirmar que o alumínio é quase que totalmente removido da DAM em tempo menor do que 30 minutos. Esse tempo deverá ser determinado em trabalhos futuros.

Notou-se que a capacidade de adsorção da zeólita hidroxissodalita alcançou um percentual de 99,39% no último tempo de 1440min.

#### 5.2.2.2 Quantificação do Ferro

Na figura 10 pode-se observar o comportamento da adsorção do ferro pela zeólita hidroxissodalita ao longo do tempo.

Figura 10 Teste de adsorção de Ferro



Fonte: dados do pesquisador.

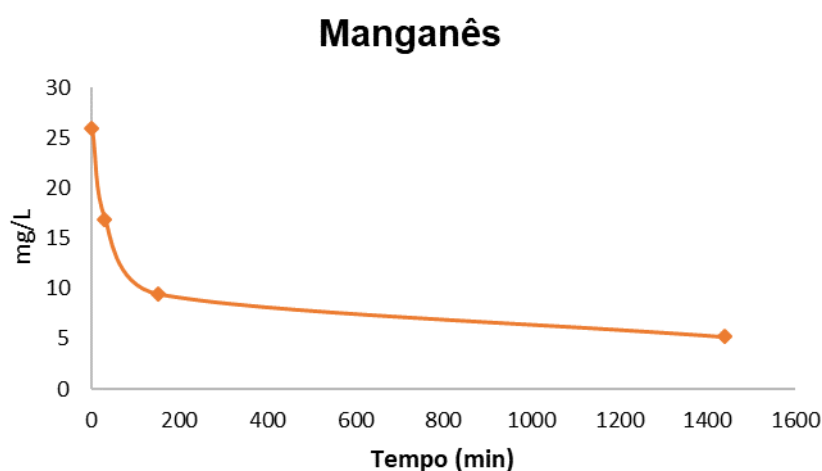
Pode ser observado que ocorre uma significativa diminuição da quantidade de ferro presente no efluente de entrada (DAM). Os dados mostraram que em 150 min a remoção do ferro foi de 99,58%. A adsorção de ferro se mostrou mais eficiente ainda no tempo de contato de 1440 min para uma massa de zeólita de (6g) apresentando um valor final de ferro 0,77 mg/L, atingindo 99,89%. O tempo de contato também pode explicar os resultados significativos que Antunes (2012) obteve, onde foi o realizado o tratamento de DAM com zeólita do tipo A e observou-se um decréscimo na concentração de metais pesados na DAM e o aumento do pH para 6, e para o presente estudo, o mesmo tempo de contato gerou um pH de 7, mostrando a eficiência desta zeólita Hidroxisodalita também. Antunes (2012) também sugeriu que a variação de massa de zeólita pode alterar significativamente os resultados de adsorção de metais pesados, visto que as zeólitas interagem especificamente com os metais estudados.

Ainda para ferret 2004 as altas concentrações do Fe podem dificultar também a utilização dos tratamentos convencionais por precipitação. A redução nas concentrações de íons de ferro indicou que a dose de zeólita usada foi adequada para descontaminação do efluente neste teste. Uma das hipóteses é de que a precipitação de fases sólidas estáveis dos íons metálicos como hidróxidos e sulfatos ocorre juntamente com o processo principal de troca iônica, sendo assim, com o aumento de pH da solução pela adição da zeólita a eficiência da remoção de metais melhorou (Fungaro;*et al* 2006).

### 5.2.2.3 Quantificação do Manganês

Na Figura 11 pode ser observado o comportamento da concentração de manganês ao longo do tempo.

Figura 11 Teste de adsorção de Manganês



Fonte: Dados do pesquisador

Observou-se uma maior dificuldade para a zeólita hidroxissodalita absorver os íons de manganês, quando comparado ao ferro e ao alumínio. Com a massa de (6g) de zeólita foi atingido um percentual de 79,96% de remoção. A zeólita não atingiu o padrão exigido pelo CONAMA para lançamento de efluentes em corpos hídricos para o manganês que é menor que 1 mg/L. No maior tempo de contato o efluente tratado ainda apresentou 5,2 mg/L.

### 5.2.2.4 Considerações gerais sobre adsorção dos íons metálicos

Na tabela 3 se apresenta os percentuais de redução da concentração de metais obtidos no tratamento da DAM. Pode-se verificar que os percentuais de redução foram expressivos para os três metais estudados.



Tabela 3 – Redução percentual dos metais com tempo de tratamento

Tempo Tratamento (min)	30	150	1440
Metais	% de Redução		
Fe	-86,96	-99,58	-99,89
Mn	-35,03	-63,51	-79,96
Al	-98,32	-97,86	-99,39

Fonte: Dados do Autor.

De forma geral uma das hipóteses para o resultado de adsorção é referente a capacidade de troca catiônica das zeólitas que se deve ao desequilíbrio de cargas que atraem o cátion mais próximo, de maneira a manter a neutralidade (MELO, 2009). Essa característica de troca iônica da zeólita é uma função com estreita relação Si/Al; quanto menor, mais cátions para troca. Também tem forte influência o diâmetro dos poros e sua cristalinidade e o tamanho do cátion a ser trocado. A capacidade de troca é expressa em número de cátions por unidade de massa ou volume disponível para troca (BYRAPPA, 2006).

A zeólita hidroxissodalita também apresentou um bom resultado para Ferro (Fe) no trabalho de Fungaro e Izidoro (2006), pois alcançou boas capacidades de adsorção dos íons metálicos e uma eficiência de retenção de  $\geq 70\%$  do manganês.

Quando feito a comparação de concentração dos íons metálicos antes e depois do tratamento da drenagem ácida de mina com material zeolítico neste trabalho, percebe-se uma queda considerável nos íons de ferro atingindo o percentual de remoção de 99,89 % no tratamento de 1440min em temperatura ambiente. A concentração de íons metálicos no tempo de 30min também apresentou uma remoção satisfatória atingindo 86,96 mg/L.

Para o manganês, no tempo de 30min a remoção foi de 35,03 % para uma massa de 6g de zeólita. No tempo de 150min houve redução de 63,51% enquanto que o percentual de redução para o teste de 1440 min foi de 79,96%.

Em 2004 Bosco e colaboradores realizaram testes de adsorção de metais pesados, sendo um deles o Manganês, com zeólita Escolécita. O teste foi realizado com o pH original do efluente 3,5. As soluções foram postas em contato com 2,0 g

de escolecita e submetidas a agitação magnética constante, por 24 horas a temperatura ambiente. A cinética de adsorção apresentou um percentual de 75% de remoção para o Manganês, no tempo de 24h. Assim podemos comparar com os valores obtidos neste trabalho para o mesmo íon metálico que foi de 79,96% de remoção em 24h. Comparativamente o resultado obtido neste trabalho foi satisfatório apresentando bons percentuais de remoção.

Mostsi (2009) em um teste de adsorção de Alumínio com zeólita mostrou que capacidade do material zeolítico foi de 2,84 mg /g, a partir da solução com um pH inicial de 5,7.

Em um dos testes, o Autor relata que a superfície da zeólita era altamente porosa o que pode ter contribuído para remoção do manganês.

Com relação ao teste realizado neste trabalho, pudemos encontrar valores de remoção de 79,96% de manganês com um pH 7. Assim observou-se que a remoção de manganês usando a zeólita nos níveis iniciais de pH da solução em investigação teve um baixo rendimento.

Para Motsi (2009), as isotermas de adsorção para o manganês se mostram favorável utilizando zeólitas naturais e com pH equilibrado. Assim relata sobre o equilíbrio de pH inicial ajustado, de contrapartida, conforme a concentração de manganês aumenta, o pH da solução começa a diminuir. Esse aumento de pH é resultado da adsorção de íons+ da solução.

A zeólita sintética, pelas suas características de agente neutralizador e adsorvedor, apresentou uma boa resposta ao processo de tratamento de drenagem ácida apresentando nos três testes resultados de pH aceitáveis pela legislação.

### 5.3 TESTES DE ECOTOCIXIDADE

#### 5.3.1 TOXICIDADE AGUDA EM *Artemia Salina*

Os resultados obtidos no teste de toxicidade aguda com *Artemia* sp., estão expressos em média dos 5 testes, onde foram expostos 10 indivíduos no controle negativo usando sal marinho sintético, diluído em água mineral, em um período de 24h. Os testes foram realizados com os indivíduos expostos aos efluentes (A), (B), (C), (D) e (E). sendo do efluente (A) água mineral, (B) efluente sem tratamento (DAM bruta), (C) efluente tratado 30 min, (D) efluente tratado 150 min e (E) tratado 1440 min.

A Figura 12 apresenta os resultados obtidos (expressos em média dos cinco testes), referentes ao teste de toxicidade aguda com *Artemia* sp. antes e após o tratamento de drenagem ácida de mina com zeólita hidroxissodalita após um período de 24h de exposição.

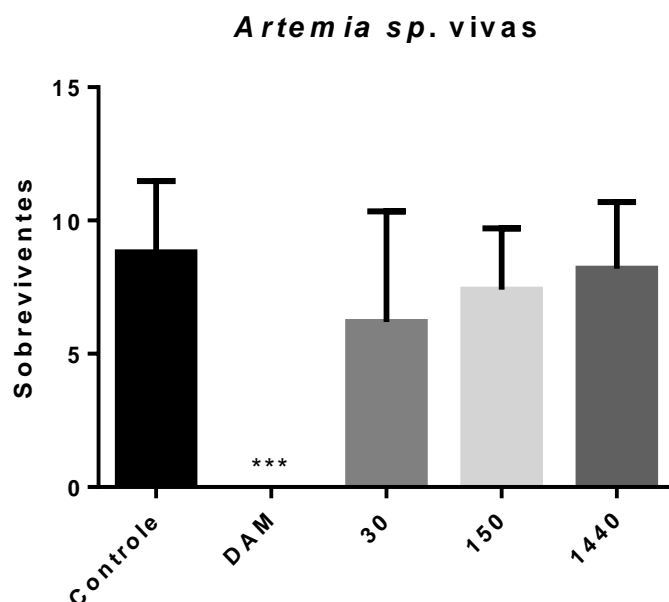


Figura 12 Índice de letalidade (%) obtido através do Teste de toxicidade aguda utilizando *Artemia salina*. Com o efluente tratado com zeólita e não tratado.

Pode-se observar que antes do tratamento da drenagem ácida com zeólita apresentou uma CL50 de 100%, todos os indivíduos morreram durante a exposição. Após o tratamento da DAM no tempo de 30 min, já foi possível observar a não relativamente baixa mortalidade dos indivíduos, com uma média de 18% de letalidade quando considerados os números absolutos. O índice de letalidade cai para 6,0 % quando considerados os resultados do “branco” (sem efluente). Nos ensaios de 150 min apresentou uma mortalidade de 26,0 % em números absolutos e de 14,0 % quando for considerado em relação ao branco. Com o tempo de tratamento de 1440 min a letalidade considerando os números absolutos foram de 18 % e de 6,0% se considerarmos os resultados obtidos no branco.

Analizando os resultados de forma geral pode-se perceber que um tempo baixo de contato da DAM com a zeólita eleva consideravelmente o número de sobreviventes e diminui a taxa de letalidade de 100% para o não tratado para 6,0 % para o tratado em 30 minutos. Esse resultado é expressivo pois significa redução de 94% da letalidade. Outra conclusão considerando esses resultados obtidos é que o aumento do tempo de exposição não melhora esse índice.

Mancan (2012) e colaboradores realizaram a toxicidade de drenagem ácida de mina utilizando bioindicadores e puderam concluir altas taxas de toxicidade em *Artemia* sp e deduziram esse fator as quantias de metais presentes no efluente e o baixo valor de pH. Alguns trabalhos têm evidenciado que ambientes aquáticos com baixo valor de pH e elevada concentração de metais e sulfatos podem provocar distúrbio respiratório, osmorregulatório, processos mutagênicos e cancerígenos nos indivíduos expostos a esse efluente até a morte da biota exposta (Ridge;Seif 1998). Desta forma, pode-se sugerir que a toxicidade da drenagem ácida observada no estudo estaria associada à presença de contaminantes químicos em solução.

A relevância dos estudos e na adequação de métodos para tratamento e remoção de agentes tóxicos de efluente é consideravelmente importante. Esses estudos de sistemas visam o desenvolvimento e melhoramento de métodos que envolvem o monitoramento físico e químico dos efluentes. (DEFAVERE et al, 2009).

Os resultados apresentaram que o tratamento físico-químico, neste caso, com zeólita hidroxissodalita e o método empregado nos efluentes através de adição de massa de zeólita conduziram a uma melhora na qualidade dos efluentes, levando a

uma expressiva redução da sua toxicidade. Porém deve-se levar em consideração que a *Artemia* sp. é um organismo marinho que se apresenta menos sensível às concentrações dos íons nos efluentes do que os organismos de água doce, e devido a isto as amostras ensaiadas podem ser mais tóxicas do que observadas (DEFAVERE et al, 2009).

O fato de que um efluente tratado por este processo que deixa materiais em suspensão, não apresentar a toxicidade em *Artemia* sp., não significa que não causa nenhum dano ao meio ambiente, já que muitas outras substâncias que não foram avaliadas neste trabalho podem estar presentes e acumular-se em organismos aquáticos e as doses letais variam muito entre a próxima espécie biológica (DEFAVERE et al., 2009).

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram a baixa toxicidade em especial no efluente tratado de 30 min, admitindo uma média de letalidade de 7,32%.

Como proposta inicial deste trabalho, com o objetivo de avaliar a capacidade de remoção de íons metálicos Fe, Mn e Al na remediação de DAM gerados por lixiviação da água em rejeitos de carvão mineral, que resulta em uma alta concentração de metais pesados, utilizando bioindicadores para a avaliação de poluição aquática, obteve resultados de pouca toxicidade em DAM remediada quando comparada a DAM não tratada. A toxicidade observada quando se utilizou *Artemia salina* como bioindicador foi de 100% da população expostas a DAM não remediada, mas verificou-se significativa diminuição da mortalidade dos indivíduos quando expostos a DAM remediada nos tempos de 30 min, 150 min e 1440 min.

### 5.3.2 FITOTOXICIDADE AGUDA EM *Allium cepa*

Para a compreensão dos efeitos nocivos que as substâncias tóxicas possam apresentar sobre o ecossistema, propõe-se que a primeira etapa do trabalho seja a aplicação de testes de toxicidade aguda, com o bioindicador *Artemia salina* e posteriormente iniciar e aplicar testes crônicos para complementar os resultados do teste agudo. (DEFAVERI, 2009).

Os resultados do teste de fitotoxicidade em *A. cepa* foram obtidos após a exposição dos indivíduos à solução com o efluente não tratado e os efluentes de mina tratados, durante sete dias, e à água mineral comercial como controle negativo. As figuras 13, 14 e 10 mostram os resultados referentes ao número médio de raízes crescidas, comprimento máximo de raiz e biomassa média de raiz, respectivamente, expressos por média  $\pm$  desvio padrão, e Anova ( $M \pm DP$ ).

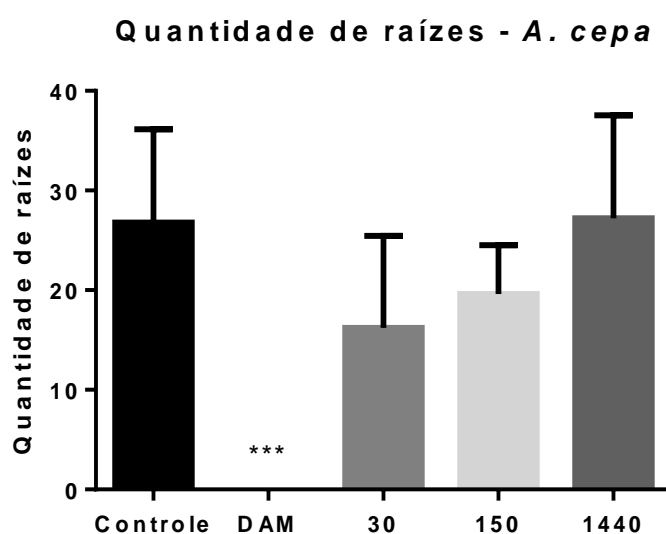


Figura 13: Número médio de raízes no teste de fitotoxicidade em *A. cepa*, gerado antes e após os tratamentos com sete dias com significância de \*\*\*( $p < 0,001$ ) comparado ao controle e \*\*\*( $p < 0,001$ ) comparado ao não tratado, analisado pela Anova com Dunnet.

No entanto podemos constatar a tenência que “metais pesados” sejam altamente tóxicos a algumas plantas ou que apresentam propriedades ecotóxicas (DUFFUS, 2002). Assim, essa designação apresenta restrições, uma vez que alguns desses metais são importantes às plantas e aos animais, sendo considerados tóxicos apenas em concentrações muito altas. O autor BERTON (2000), destaca que os metais Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn, são essenciais às plantas, o Co às bactérias fixadoras de nitrogênio e o Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn, aos animais. Entretanto, devemos observar que as altas concentrações de metais que a DAM sem tratamento normalmente apresenta atua com forte efeito tóxico sobre grande número de espécies, tanto vegetais quanto animais.

Para o efluente não tratado de entrada  $\pm$ , verificou-se que não houve absolutamente nenhum crescimento de raízes nos indivíduos expostos, quando comparado ao primeiro tratamento 30min, pode-se notar um crescimento relevante com uma média de  $\pm 20$  raízes germinada nos bulbos.

Os valores de biomassa média de raiz (Figura 12), dos indivíduos expostos para o teste de fitotoxicidade com o controle água mineral, com drenagem ácida bruta e com os tratamentos de 30, 150 e 1440 min mostram que houve uma diferença significativa entre a DAM bruta não tratada e os efluentes tratados com zeólita.

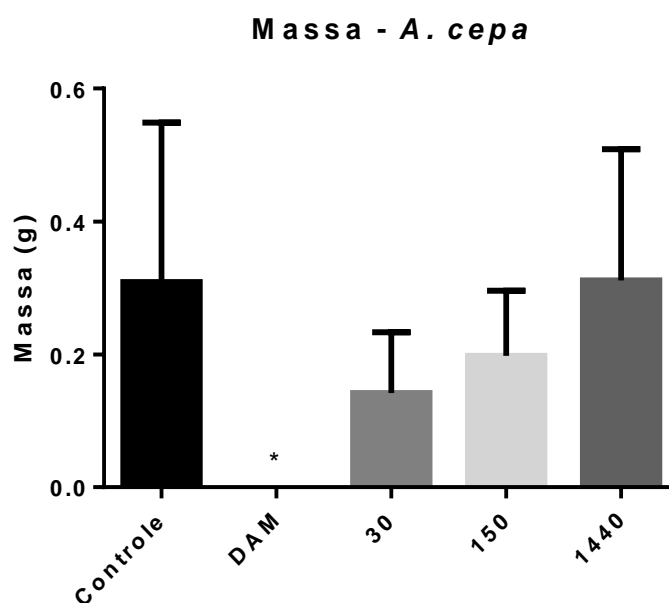


Figura 14: Gráfico demonstrando a biomassa média de raízes em mg/raiz das amostragens controle, água, e de DAM antes e após os tratamentos.

Nos resultados da análise da biomassa média da raiz (mg), quando comparados ao controle ( $0,8671 \pm 0,3171$ ), o efluente de entrada, DAM não tratada, não apresentou nenhuma biomassa e está expressada no gráfico com uma significância de ( $*p < 0,05$ ). Porém pode-se observar um pequeno aumento na biomassa média da raiz no efluente tratado de 150 min quando comparado com o

controle. Observou-se que os bulbos de cebola ganharam peso, nos efluentes tratados. Percebe-se que as amostras de 30,150 e 1440 min apresentam um valor médio de ganho de peso, havendo destaque para o teste de 1440 min mostrando um desempenho próximo ao controle negativo.

Conforme a metodologia descrita, os indivíduos foram expostos aos efluentes em temperatura ambiente. Para Almeida (2006), alguns fatores como fotoperíodos longos associadas a altas temperaturas favorecem o aparecimento de bulbos, sugerindo 29 graus, enquanto, temperaturas muito baixas retardam a formação dos bulbos e até induz a floração prematura da planta.

A Embrapa (2006) também afirma que os efeitos da temperatura em bulbos armazenados sobre a iniciação floral e o desenvolvimento da planta são complexos, porque a temperatura afeta mais de um processo como, por exemplo, a fotossíntese e assim simultaneamente. Para as condições de dormência e baixa atividade fisiológica dentro do bulbo são mantidas por temperaturas muito baixas (0 °C), ou altas (25 a 30 °C) dependendo da disponibilidade do ambiente. A taxa máxima de desenvolvimento no interior do bulbo ocorre a 15 °C.

Segundo Jardim (2004), ainda que o valor de CL50 seja considerável, as concentrações não tóxicas no teste agudo pode se tornar tóxicas quando a exposição ocorrer em um período maior de tempo com condições desfavoráveis ao modelo biológico, como em *A. cepa*. Avaliar o crescimento das raízes de plantas tornou-se vantajoso para a detecção de fontes poluidoras do solo e da água, já que as raízes são os primeiros órgãos a ficarem expostos aos contaminantes. Para Embrapa (2006) alguns fatores contribuem para esse crescimento, e um dele é o pH do meio externo, visto que as raízes apresentaram resultados diferentes referentes à inibição do crescimento de *A. cepa* quando expostas a amostra de DAM não tratada onde o pH ficou estava por volta dos 2,5.

Os resultados obtidos nos testes de tratamento permitem sugerir que os tratamento com zeólita nas amostras de drenagem ácida de mina já se mostra efetivo para remoção dos parâmetros fitotóxicos de inibição de crescimento de raízes também de números de raízes.



Os resultados da exposição de *A. cepa* dos trabalhos citados combinados ao resultado do presente trabalho demonstram a versatilidade deste modelo e sua aplicabilidade ao monitoramento de DAM.

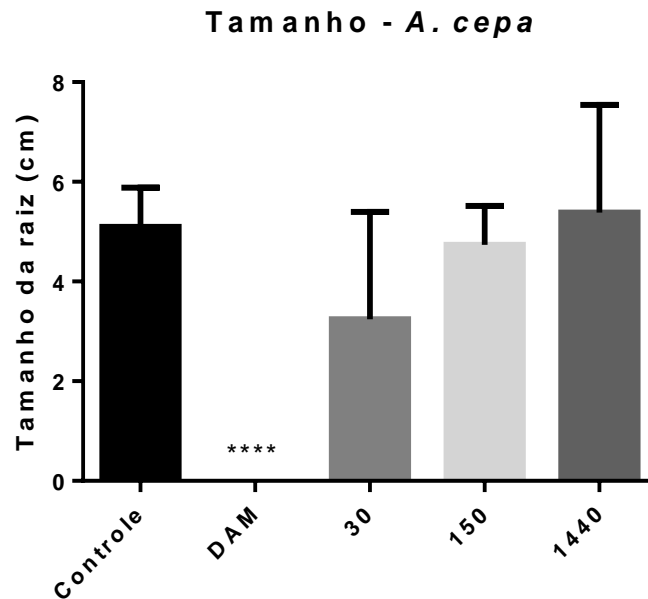


Figura 15: Gráfico do comprimento das raízes (cm) de *A. cepa* expostas aos efluentes de entrada, água mineral e DAM não tratada e de saída com os respectivos tratamentos.

Observou-se que os bulbos de cebola ganharam respectivos tamanhos, em todas as amostras de efluentes, exceto na DAM não tratada (Figura 16) onde não houve nenhuma germinação. No entanto o teste de Análise de Variância (ANOVA) mostrou que existem diferenças estatísticas no tamanho das raízes dos bulbos. Para essas amostras, destaca-se o teste de 1440 min, onde houve o crescimento de raízes de (6,5cm + 7,2cm) podendo-se constatar que a planta estaria usando o restante dos metais presentes no efluente como nutrientes. A eficácia do teste com bulbo de cebola para indicação do potencial tóxico e genotóxico das drenagens ácidas de mina foi registrada por Geremias et al (2012).



Figura 16 Teste de fitotoxidade em *Allium cepa* no efluente não tratado Fonte: AUTOR, 2019.

Ainda para os testes de fitotoxicidade em *A. cepa* as amostras apresentaram comportamentos diferentes. O efluente não tratado DAM, demonstrou reduzir significativamente o crescimento máximo das raízes dos indivíduos expostos quando comparados ao controle negativo (água mineral) e ao tratamento de 30, 150 e 1440 min, dentre estes, destaca-se o teste de 1440 min que apresentou um resultado satisfatório em relação ao crescimento médio de raízes (Figura 17). Este demonstrou um percentual de inibição de praticamente 100%, um índice superior ao encontrado por Benassi (2004) avaliando efluentes de drenagens ácidas de mina, que resultou em inibição relativa de 95,5% na concentração de 100%. O efluente de saída de 1440 min não apresentou significância em relação ao controle, porém pode-se observar um aumento bem expressivo no tamanho das raízes em comparação com o controle negativo, água mineral.



Figura 17 Teste de fitotoxicidade em *Allium cepa* no tratado de 1440min Fonte: AUTOR, 2019.

Sobre a concentração de metais pesados analisados nos efluentes presentes, apresentou também apresentou uma expressiva redução entre o Ferro e Alumínio. Pode-se notar que isso ocorreu simultaneamente com a elevação do pH nos ensaios. É o que sugere o trabalho realizado por Geremias (2008), em que o pH ácido da DAM apresentou concentrações elevadas do Al , Fe e de Mn. Para o autor estes elementos resultariam principalmente da oxidação de sulfeto presentes nos materiais associados ao minério de carvão em um meio aquoso e sob circunstâncias biológicas (aeróbias).

Segundo Schneider (2006), o pH é um fator que se precisa levar em consideração quando se trata ecossistemas aquáticos, já que o mesmo interfere no tipo de comunidade biótica do local, em processos bioquímicos, na solubilidade de sais, balanço de CO<sub>2</sub>, e também na especiação geoquímica dos metais, deixando-

os mais disponíveis no ambiente aquático. Levando em consideração a capacidade de alguns vegetais de absorver os metais dissolvidos, quando o pH está baixo, mesmo assim, os íons metálicos vão estar disponíveis nos sedimentos e solos em proporções relacionadas ao decréscimo do pH.

Ainda para solos com um valor de pH inferior a 5,0, o alumínio é tóxico (MESQUITA FILHO e SOUZA, 1986 apud GAMA e KIEHL, 1999). Esse processo de acidificação pode afetar o crescimento das raízes das plantas e da absorção dos nutrientes presentes no solo (PERSSON e MADJI, 1995 apud BASSO et al., 2003).

Podemos citar também que a toxicidade de alumínio nos vegetais, causa inibição da divisão celular, lesões na membrana, alterações na rigidez da parede celular e também alterações na síntese do DNA e da mitose (FOY et al., 1978; VÁZQUEZ et al., 1999 apud BASSO et al., 2003)

Macan e colaboradores (2012) realizaram uma Avaliação da toxicidade de drenagem ácida de mina de carvão utilizando bioensaios como bioindicadores, e puderam constar em relação ao crescimento de raízes de *Allium cepa* que a drenagem ácida também promoveu fitotoxicidade na planta, uma vez que foi capaz de provocar inibição do crescimento das raízes em (94%) quando comparada ao controle negativo do teste. Sugeriu-se que o efeito fitotóxico estaria associado aos baixos valores de pH (pH= 2,72) e a expressiva concentração de metais como ferro e alumínio no efluente.

Para os testes com esse bioindicador os mecanismos envolvidos na inibição de crescimento de raízes ainda não estão bem estabelecidos. Sugere-se que este efeito fitotóxico estaria relacionado à capacidade da planta de acumular esses compostos e interagirem com sítios específicos localizados na parede celular.

Semelhante perfil também tem sido encontrado na literatura e utilizado para comparações, podendo-se citar o descrito por Geremias et al. (2009), foi chegado a conclusão que os efluentes da mineração de carvão expostos a uma baixa concentração (9,21%) foram capazes de inibir em 50% o crescimento de raízes de a exposição de *A. cepa*. No entanto, Geremias (2009) ainda descreve que o fator de inibição pode estar totalmente relacionado as altas concentrações de metais como ferro (35 mg.L<sup>-1</sup>), alumínio (31,9 mg.L<sup>-1</sup>), manganês (11,80 mg L<sup>-1</sup>). No presente trabalho observou-se uma redução significativa desses metais presentes no efluente

de saída, ferro (0,77mg/L), Alumínio (0,8 mg/L) e Manganês (5,2 mg/L), mostrando a eficácia da zeólita na adsorção desses metais e colaborando para a germinação dos bulbos de cebola.

É preciso necessário ressaltar que as concentrações de metais pesados e compostos orgânicos em sedimentos pode se apresentar ser muito maior do que as existentes na água. Essas substâncias durante o processo de suspensão causam impactos a longo e curto prazo na vida aquática, como o aumento da turbidez, a redução da penetração da luz, diminuição da vegetação aquática, deficiência na respiração de peixes e invertebrados aquáticos e redução da fertilidade (ARAÚJO, 2005).

Bortolotto e colaboradores (2009) realizaram um métodos de tratamento em drenagem ácida em banhos biológicos, verificaram uma expressiva inibição do crescimento de raízes nos indivíduos de *Allium cepa*. Estes resultados permitem sugerir que os tratamento com zeólita nas amostras de drenagem ácida de mina já se mostra efetivo para remoção de metais e ainda para o aumento do pH.

Com base nos ensaios realizados é possível afirmar que as amostragens de 30, 150 e 1440 min, apresentaram um grau de alteração química capaz de impedir e também permitir o crescimento de raízes de plantas monocotiledôneas, onde a concentração de Manganês, mostrado pela tabela dos resultados obtidos por meio de ensaios adsorção (p. 35) ainda se mostrou suficiente tóxica apresentando valores de 5,2 mg/L para a amostra de 1440 min. Os resultados de pH dos efluentes de saída de 150min e 1440 min foram os únicos que apresentaram pH de valor 7.

### 5.3.3 TOXICIDADE EM *Lactuca sativa*

Nos gráficos a baixo foram apresentados os dados relativos à média do comprimento das raízes germinadas das sementes de alface *Lactuca sativa*, tamanho médio do hypocótilo e radicular expostas ao controle negativo (água destilada), drenagem ácida bruta e drenagem ácida tratado nos tempos de 30, 150 e 1440min.

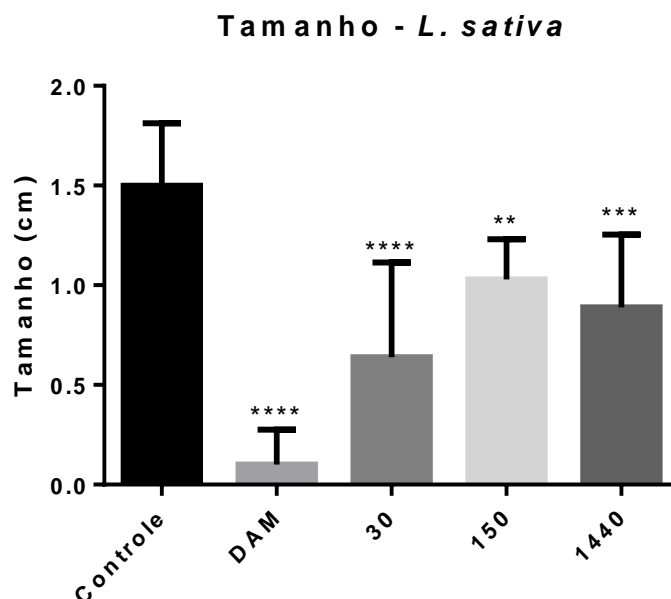


Figura 18: Gráfico do comprimento médio das raízes (cm) e hipocótilo de *A. cepa* expostas aos efluentes de entrada, água mineral e DAM não tratada e tratado de com os respectivos tratamentos.

Tendo observado médias do comprimento das raízes das sementes para essa amostra, se entendem que todos os tratamentos apresentaram significância diferente, com exceção do controle (água mineral), onde houve uma média de 1,7cm. No controle negativo (DAM) apresentou uma significância de \*\*\*\* (99,99%), quando comparada ao primeiro tratamento de 30min, o teste ainda apresentou certa toxicidade. O teste de Tukey indicou que existem diferenças estatísticas entre o crescimento do Branco e controle negativo (DAM). Com base nisso é possível afirmar que a amostra de DAM não tratada apresenta um grau de alteração química capaz de impedir tanto o crescimento como também a germinação de raízes de plantas, onde as concentrações de alumínio, ferro e manganês se mostram extremamente altas e tóxicas para os organismos. A comparação dos testes de 30, 150 e 1440 min apresentou diferença estatística significativa considerando um grau de confiança de 95 % ( $p \leq 0,05$ ). Todas os testes apresentaram diferença significativa em relação a DAM (controle negativo), com exceção do efluente de 150min.

Soares (2015) realizou um tratamento em um determinado lixiviado para análise de Ferro, nitrogênio e carbono dissolvido e utilizou *L. sativa* para fazer a

Avaliação da fitotoxicidade aguda. No efluente bruto com concentrações de ferro de 6,2 o autor não encontrou nenhuma germinação e crescimento de raízes nas sementes de alface também, somente após o tratamento do efluente onde começou haver oxidação os índices de germinação aumentaram, o autor encontrou bons resultados no teste de diluição 30% onde as quantias de ferro diminuíram e o crescimento radicular apresentou toxicidade menor em relação ao hipocótilo, demonstrando uma maior sensibilidade da radícula aos contaminantes tóxicos. O autor ainda ressalta que tal semelhança pode ter ocorrido devido à complexação do ácido orgânico com o ferro (FE).

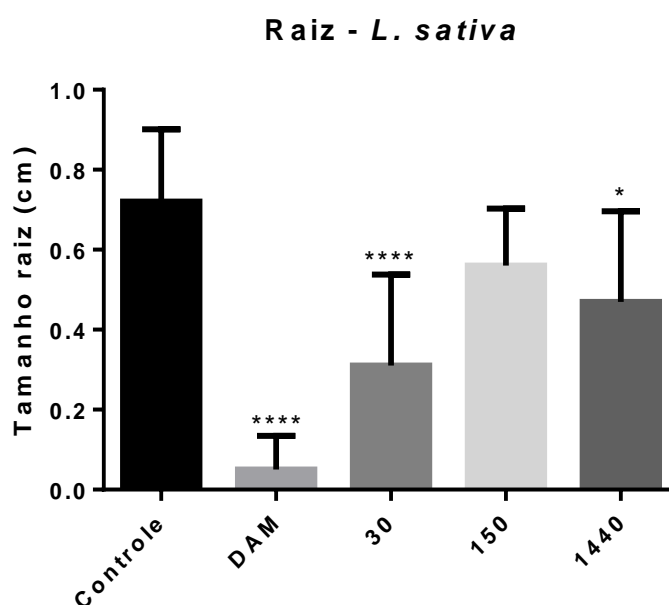


Figura 19: Gráfico do comprimento médio das raízes (cm) de *A. cepa* expostas aos efluentes de entrada, água mineral e DAM não tratada e tratada com os respectivos tratamentos.

Com a análise do gráfico do comprimento das raízes das sementes, observou-se que além dessas variações de 30, 150 e 1440min, com base nos resultados do teste de Tukey constata-se que na comparação entre as concentrações houve diferenças significativas, exceto o efluente tratado de 150min que não apresentou significância com relação controle negativo, enquanto a concentração de 1400min indicou significância em relação ao não desenvolvimento das raízes. Constata-se a toxicidade do efluente para o parâmetro analisado.

Euvrard e colaboradores (2015) efetuaram uma descontaminação de efluente para remoção de Alumínio, Cádmio, Fósforo, Ferro e Cromo, e utilizaram bioindicadores para avaliar também essa eficiência e o comportamento dos modelos vegetais nos testes. Os autores realizaram um ensaio a 24h e relatam que a taxa de germinação foi elevada, o que mostra que as liberações antes e após a modificação do efluente, tinha uma fitotoxicidade relativamente moderado sobre a germinação das sementes de alface. A taxa média de germinação antes e após as modificação foram, respectivamente, de  $74,4\% \pm 6,5\%$  e  $88,4\% \pm 5,6\%$  para um pH 9. Ainda os autores comentam que as taxas de Alumínio e fluoreto quando feitas em soluções sintéticas separadamente causam pouco impacto na germinação de sementes de alface, no entanto, quando as mesmas estão simultaneamente juntas podem causar maior toxicidade. Os autores apresentaram valores finais de Alumínio de 0,72mg/L, Ferro 0,6 mg/L e Zinco 0,4 mg/L. Com isso podemos observar que a zeólita Hidroxissodalita conseguiu atingir seu máximo na adsorção desses metais pesados favorecendo a germinação de sementes de alface.

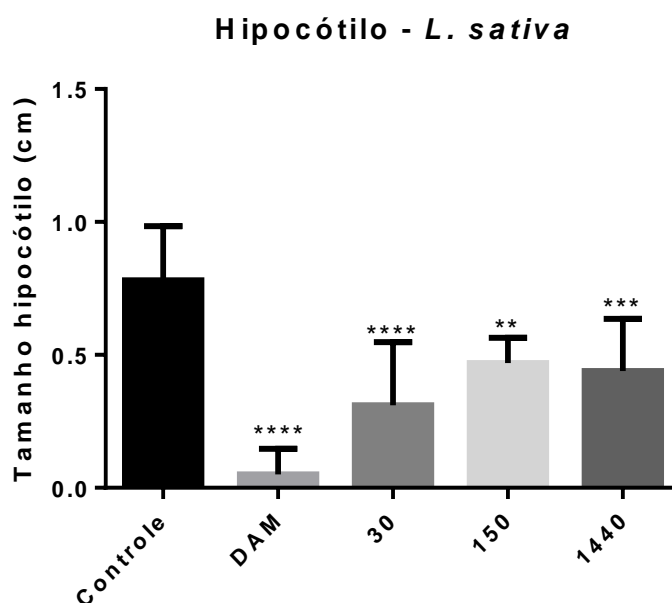


Figura 20: Gráfico do comprimento médio do Hipocótilo (cm) de sementes alface expostas aos efluentes de entrada, água mineral e DAM não tratada e tratada com os respectivos tratamentos.



O teste ANOVA indicou que existiam diferenças estatísticas entre grupos e que para esse teste as amostras ainda apresentaram toxicidade. No gráfico acima foram apresentados os dados relativos à média do tamanho do Hipocótilo das sementes de alface *Lactuca sativa* expostas ao controle negativo (água destilada), na drenagem ácida bruta e nos tempos de tratamento de 30, 150 e 1440min. Observando-se as médias do comprimento do hipocótilo entende-se que todos os tratamentos apresentaram significância com relação ao efluente não tratado (DAM). Nas três amostras de efluentes tratados com exceção da (DAM) bruta, reduziram o desenvolvimento das raízes e hipocótilo, indícios estes de que a amostra pode ser considerada tóxica.

Para todos os testes com *L. sativa* o efluente apresentou toxicidade, umas das possíveis explicações que podemos citar são os resultados encontrados por Euvrad e colaboradores (2015), onde os autores conseguiram atingir altas taxas de germinação das sementes e comprimento de raízes. Os autores apresentaram valores extremamente baixos para Ferro (0,2 mg/L) valor bem inferior ao deste trabalho (0,77 mg/L). E atingiram um pH 7,5, superior a encontrada nas amostras deste trabalho pH (6) fator esse que pode influenciar nas sementes de alface também. As altas quantias de Ferro podem influenciar na germinação e desenvolvimento das sementes. Além dessas variações, com base nos resultados estatísticos obtidos constata-se que na comparação entre as concentrações houve diferenças. A amostra de 30 min apresentou uma significância de  $p < 0,0001$  em relação ao teste de 150 min  $p < 0,006$  havendo mais inibição do tamanho do hipocótilo. No tratado de 1440min nota-se uma significância de  $p < 0,001$ , porém ainda menor que tratado de 30min. Com esses valores podemos afirmar que apenas o tratado de 30 min já atenderia o principal objetivo deste trabalho, apontando que a massa de zeólita(6g) utilizada no efluente não tratado foi parcialmente suficiente para a adsorção de metais pesados e permitindo a germinação e o crescimento dos hipocótilos nas sementes. com diferenças significativas, a concentração de 100% de DAM bruta foi a mais indicadora em relação ao não desenvolvimento das raízes e hipocótilo e assim constata-se a toxicidade do efluente para o parâmetro analisado.

## 6 CONCLUSÃO

A aplicação de metodologias que sejam capazes de realizar monitoramentos eficientes e remediação de metais pesados identificando com certa rapidez os efeitos e a qualidade do ambiente exposto a determinado poluente, são hoje necessárias para a manutenção dos nossos recursos hídricos e solos, com tudo, essas metodologias precisam anda em paralelo para a ampliação do meio social e econômico.

O processo de adsorção de DAM por meio da zeólita do tipo Hidroxissodalita mostrou uma seletividade maior para o ferro nos primeiros 30 minutos de experimento. Esse comportamento pode ser justificado pelo fato do manganês sofrer alterações no seu processo de adsorção quando colocado em soluções com outros metais. Podemos dizer que outro fator para a seletividade da zeólita pelo ferro está relacionando a maior eletronegatividade do ferro com relação ao manganês.

As análises mostraram que a zeólita chegou ao seu ápice de adsorção aos 1400min de teste com a massa de (6g), correspondendo ao total de aproximadamente 54% da remoção do ferro, 23 % da remoção do manganês e 61 % de Alumínio. Em conjunto com o processo de troca iônica, o processo de precipitação aumentou a eficiência da remoção dos íons metálicos das amostras, já que houve também um bom aumento do pH foi induzido pela adição da zeólita (de 2,5 a 7).

Os resultados de toxicidade aguda utilizando-se o modelo de *Artemia salina*. indicaram que o tratamento do efluente com zeólita pode ser eficiente, na eliminação da toxicidade aos organismos aquáticos, em função das baixas taxas de mortalidade observadas em especial no teste de 1440min.

Em *Allium cepa*, mostrou uma grande melhora após o tratamento com zeólita no tempo de 1440min principalmente para o comprimento de raiz chegando aproximadamente ao controle (água mineral). e também para a biomassa de raízes.

Pode-se sugerir o uso de outros testes como genotoxicidade em *Allium cepa* e também em *Geophagus brasiliensis* e análise físico-química da DAM antes e após o tratamento com zeólita Hidroxissodalita ou do tipo 4A para observar a diminuição de metais no mesmo.

Para os testes com o bioindicador, *Lactuca sativa*, os efluentes tratados ainda apresentaram certos graus de toxicidade nas amostras (1440min) para o hipocótilo, com suas características originais e mesmo com o processo de adsorção as sementes de alface ainda apresentaram um grau de toxicidade nas sementes da planta, inibindo o desenvolvimento no comprimento das raízes (mm).

Haveria a necessidade de contínuas pesquisas com amostras desse efluente e com o melhoramento desta zeólita, realizando os mesmos testes e, aumentando o número de réplicas das amostras, o que poderia mostrar de forma mais clara o seu grau de toxicidade aos organismos, podendo assim evidenciar o potencial poluidor do efluente ao meio ambiente.

Assim os bioensaios se mostraram mais uma vez eficiente nas respostas de toxicidade como descreve a literatura e devem continuar a ser realizados em pesquisas futuras com o efluente em questão, estabelecendo até mesmos outros organismos de diferentes níveis tróficos na realização dos testes e também outros materiais zeolíticos, podendo assim obter melhores conclusões sobre o efeito tóxico do efluente.

Finalmente, verifica-se que as zeólitas quando utilizadas adequadamente podem ser utilizadas como ótimos agentes de remoção de metais pesados em solução e a sua aplicação. Sobre ser usada em tratamentos de efluentes industriais, representa uma técnica nova e bastante eficiente, além do baixo custo e da grande economia de energia, em comparação às técnicas usuais (precipitação química, resinas trocadoras, osmose reversa etc.). Nesse contexto observa-se também a necessidade de se testar em condições reais o uso de zeólitas naturais na remoção de metais pesados de efluentes, como já observado por PANSINI (1996).

## 7 TRABALHOS FUTUROS

Haveria a necessidade de contínuas pesquisas com amostras desse efluente e com o melhoramento desta zeólita, realizando os mesmos testes e, aumentando o número de réplicas das amostras, o que poderia mostrar de forma mais clara o seu grau de toxicidade aos organismos, podendo assim evidenciar o potencial poluidor do efluente ao meio ambiente.

Pode-se sugerir o uso de outros testes como genotoxicidade em *Allium cepa* e também em *Geophagus brasiliensis* e análise físico-química da DAM antes e após o tratamento com zeólita Hidroxissodalita ou do tipo 4A para observar a diminuição de metais no mesmo.

## REFERÊNCIAS

- Agrícola do lodo de esgoto. Embrapa Meio Ambiente. Jaguariúna, SP, cap. 16.  
 AKCIL, A.; KOLDAS, S. Acid Mine Drainage (AMD): **causes, treatment and case studies**. *Journal of Cleaner Production*, v. 14, n. 12–13, p. 1139-1145, 2006.  
 ALEXANDRE, N. Z. Diagnóstico Ambiental da Região Carbonífera de Santa.
- ALMEIDA, Domingos. **Cultura da cebola**, Notas de estudo de Agronomia. 2006.  
 Disponível em: <<https://www.docsity.com/pt/cultura-da-cebola-1/4749>>. Acesso em: 03 ago. 2019.
- ANDRE JÚNIOR,; KLAR, Emerson. Manejo da irrigação de Alface. 1997. Disponível em: <TEIXEIRA, J. P. **Avaliação dos efeitos tóxicos e genotóxicos do inseticida imidacloprido em Artemia salina e Allium cepa** L. 52f. 2008. Monografia (Especialista em Gestão de Recursos Naturais) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma.>. Acesso em: 30 out. 2017.
- ANGIOLETTO, Elídio et al. **Síntese de zeólitas 4A do caulim para obtenção de zeólitas 5A através de troca iônica para adsorção de arsênio**. 2012. Disponível em:  
 <[https://www.researchgate.net/publication/236885911\\_Synthesis\\_of\\_4A\\_zeolites\\_from\\_kaolin\\_for\\_obtaining\\_5A\\_zeolites\\_through\\_ionic\\_exchange\\_for\\_adsorption\\_of\\_arsenic](https://www.researchgate.net/publication/236885911_Synthesis_of_4A_zeolites_from_kaolin_for_obtaining_5A_zeolites_through_ionic_exchange_for_adsorption_of_arsenic)>. Acesso em: 22 out. 2018.
- ARAGÃO, M. A. e ARAÚJO, R.P.A. 2006. **Métodos de Ensaio de Toxicidade com Organismos Aquáticos**. Cap. 6, p: 117 – 152. 2006. In: ZAGATO, P.A. e BERTOLETTI, E. 2006. Ecotoxicologia aquática – princípios e aplicações. ZAGATTO e BERTOLETTI (org.) São Carlos: Rima; 2006.
- ARAÚJO, G. H. S.; ALMEIDA, J. R.; GUERRA, A. J. T. **Gestão ambiental de áreas aterro sanitário em tecido branquial sanguíneo de Geophagos brasiliensis** BARBOSA, J. P. Projeto conceitual para recuperação ambiental da bacia carbonífera sul catarinense. Relatório técnico elaborado pelo CETEM/MCT ao SIECESC, v. 3, 2001.
- BASSO, et al. **Efeito do alumínio no crescimento de brotações de Eucalyptus grandis x E. urophylla cultivadas in vitro**. *Scientia Forestalis*, 23. 2003, p. 167-177.
- BERTOLDO, Jean. Avaliação da atividade tóxica genotóxica de percolados do aterro sanitário em tecido branquial sanguíneo de Geophagos brasiliensis (Teleostei, Cichlidae). 2007. 69f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Ciências Biológicas) Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma.
- BITENCOURT, Dioni Glei Bonini et al. **Geração de Drenagem Ácida e de contaminação por metais pesados em perfis de solos construídos em áreas de mineração de carvão**. 2015. Disponível em:  
 <<http://www.scielo.br/pdf/rbcs/v39n6/0100-0683-rbcs-39-6-1821.pdf>>. Acesso em: 08

maio 2018.

BOHRER, M. B. **Biomonitoramento das lagoas de tratamento terciário do sistema de tratamento dos efluentes líquidos industriais (SITEL) do pólo petroquímico do sul**, Triunfo, RS, através da comunidade zooplancônica. 1995. 469f. Tese (Doutorado em Ciências) - UFSCar, São Paulo.

BORTOLOTTTO, T. **Avaliação da atividade tóxica e genotóxica de percolados do aterro sanitário municipal de sombrio, Santa Catarina, utilizando *Artemia* sp. e *Allium cepa* L.** 2007. 79 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciências Biológicas)- Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma.

BORTOLOTTTO. et al.; **Evaluation of the toxic and genotoxic potentials of landfill leachates using bioassays. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2009** apud Pizzolotto, G. Avaliação da atividade tóxica e antimicrobiana in vitro dos extratos metanólicos de *calendula officinalis* L. (asteraceae) visitadas e protegidas de insetos. 2010. 52 f. Dissertação (mestrado em Farmácia)-Universidade do Extremo Sul Catarinense Criciúma, 2010.

BOSCO, M.; JIMENEZ, J.; CARVALHO, A.. **Aplicação da zeólita natural escolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção.** 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/eq/v29n1/a06v29n1.pdf>>. Acesso em: 01 out. 2019.

CAIRNS, J. & PRATT, J.R. 1993. **A history of biological monitoring using benthic Macroinvertebrates.** Pp 10-17. In: Rosenberg, D.M. & Resh, V.H., (eds.), *Freshwater Biology and Benthic Macroinvertebrates*. Chapman & Hall, New York.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). 2005. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: Ministério do Meio Ambiente. 23 p. Disponível em:< <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Criciúma, v.5, n.2, 1999.

CAMPANER, Veridiana Polvani e LUIZ-SILVA, Wanilson. **Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil.** *Química Nova*, Vol 32, número 1, p. 146-152, 2009.

DEFAVERI, et al. **Evaluation of acid mine drainage treatment using *Artemia* sp. and *Allium cepa* L. as bioindicators of toxicity and genotoxicity. National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation**, Billings, MT. *Revitalizing the Environment: Proven Solutions and Innovative Approaches* (May 30 - June 5), 2009. 320 p. 2005. Rio de Janeiro, RJ: Bertrand Brasil.

EMBRAPA. **Cultivo de cebola**. 2006. Disponível em:  
<<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/135405/1/Cultivodacebola.pdf>>. Acesso em: 17 maio 2018.

ERDEM, E.; KARAPINAR, N. & DONAT, R., 2004, "**The removal of heavy metal cations by natural zeolites**". Journal of Colloid and Interface Science, v. 280, n. 2, pp. 309-314.

Euvrard E, MORIN-CRINI N, CORNU J, J HUTINET, GAVOILLE S, et al. (2015) **Modificação de uma estação de descontaminação de águas residuais: Química, ecotoxicológicas, e Impactos técnico-econômica**. J Environ Anal Chem 2: 129. doi: 10.4172/jreac.1000129.

FERRET, L.S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. 2004. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.  
FISKESJÖ, G. The Allium test as a standard in environmental monitoring. Hereditas, v.102, p.99-112, 1985.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. D. C. **REMEDIÇÃO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA USANDO ZEÓLITAS SINTETIZADAS A PARTIR DE CINZAS**  
GAMA, J. N. R. F; KIEHL, J. C. Influência do alumínio de um podzólico vermelho-amarelo do Acre sobre o crescimento das plantas. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 23. 1999, p.475-482.

GEREMIAS, Reginaldo. **Utilização de rejeito de mineração de carvão como adsorvente para redução da acidez e remoção de íons de metais em drenagem ácida de mina de carvão**. 2008. Disponível em:  
<<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/91093>>. Acesso em: 07 jul. 2018.

GIANNETTO, G. Zeolitas - **características, propiedades y aplicaciones industriales**. Caracas: EdIT Editorial Innovación Tecnológica, 1990.

GRYCZAK, Marcelo et al. **Sementes de Lactuca Sativa como bioindicador de toxicidade em resíduos de construção civil**. 2018. Disponível em:  
<<http://periodicos.unesc.net/tecnoambiente/article/view/4406>>. Acesso em: 15 jul. 2019.

ISOPPO, Morgana. **Toxicidade de solos alterados utilizando modelos vegetais e animais**. 2012. Disponível em: <[repositorio.unesc.net › handle](https://repositorio.unesc.net/handle/123456789/91093)>. Acesso em: 11 out. 2019.

LEAL, C. M.; ANDRADE JÚNIOR, A. S.; SOUSA, V. F.; SILVA, E. F. F.; BASTOS, E. A. **Qualidade da água subterrânea para fins de irrigação na microrregião de Teresina, Piauí**. Irriga, Botucatu, v.14, n.3, p.276-288, 2009.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. Química Nova, Vol. 24, nº. 6, p. 885-892, 2001.

LEVES DE CARVÃO. QUIMICA NOVA, v. 29, n. 4, p. 735-740, 2006.

MACAN, Juliane Menegon et al. **Avaliação da toxicidade de drenagem ácida de mina de carvão, utilizando parâmetros físico-químicos e bioensaios**. 2012. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/seerbio/ojs/index.php/rbb/article/view/2200>>. Acesso em: 01 jun. 2019.

MAGURRAN, A. E. *Ecological diversity and its measurement*. New Jersey: Princeton Universidad Press, 1988. 179 p.

MAIA, A.Á.B. (2011) **Desenvolvimento do processo de síntese da zeólita A e da sodalita a partir de rejeitos de Caulim da Amazônia com aplicações em adsorção**. 148 f. Tese (Doutorado em Geoquímica e Petrologia) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém.

MARIANA, Caroline; HASAN, Salah Din Mahmud; LUCENA, Sérgio Luiz de. **Efeito do Pré-tratamento alcalino e do alcalino oxidativo na hidrólise enzimática de resíduo lignocelulósicos utilizando células produzidas por *Aspergillus niger***. 2016. Disponível em: <<http://www.deag.ufcg.edu.br/rbpa/rev192/rev1921.pdf>>. Acesso em: 05 jul. 2018.

MCLAUGHLIN, J.L, ROGERS, L.L. **The use of biological assays to evaluate botanicals**. *Drug Information Journal*, v. 32, p.513-24, 1998.

MELLO, Vilmar; DUARTE, Ana; CLÁUDIA, Ana. **Origem e Controle do Fenômeno Drenagem Ácida de Mina**. 2014. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/08/06-CTN4.pdf>>. Acesso em: 05 out. 2018.

MELO, C. R. **Síntese de zeólita tipo 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. 78p Dissertação Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.

MOTSI, T.; ROWSON, N. A.; SIMMONS, M. J. H. **Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite**. *International Journal of Mineral Processing*, v. 92, n. 1-2, p. 42-48, 2009. ISSN 0301-7516. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751609000349>>.

NASCIMENTO, Eduardo et al. **Estudo fitoquímico e bioensaio toxicológico frente a larvas de *Artemia salina* Leach. de três espécies medicinais do gênero *Phyllanthus* (Phyllanthaceae)**. São Paulo: Revista de Ciências Farmacêuticas, V,29 , n. 2, p. 145-150, 2008.

PANSINI, M. 1996. **Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection**. *Mineralium Deposita*, 31: 563-575.

Pesados". In: BETTIOL, W.; CAMARGO O. A. (Ed.) **Impacto Ambiental do uso Plantarum de Estudos da Flora**. 640 p. 2005.

Prevention in Pennsylvania. Pennsylvania: **The Pennsylvania Department Química, ecotoxicológicas, e Impactos técnico-econômica**. J Environ Anal Chem 2: 129. doi: 10.4172/jreac.1000129.



RAHMAN, Atta; CHOUDHARY, Iqbal; THOMSEN, William J.. **Bioassay techniques for drug development**. 2001. Disponível em:

<<https://www.taylorfrancis.com/books/9780429219818>>. Acesso em: 05 jun. 2018.

ROSENBERG, D.M., & RESH V.H. 1993. Introduction to freshwater biomonitoring and benthic macroinvertebrates. Pp 1–9. In: Rosenberg, D.M. & Resh, V.H., (eds.), *Freshwater Biology and Benthic Macroinvertebrates*. Chapman & Hall, New York.

SANTOS, Artur et al. **Peneiras Moleculares**. 2001. Disponível em:

<<http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/02/peneiras.pdf>>. Acesso em: 08 jul. 2018.

SCHNEIDER, C. H. **CONTROLE DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINAS NA MINERAÇÃO DE CARVÃO DE SANTA CATARINA: CASO DA MINA UM II – VERDINHO**. Dissertação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 133, 2006.

SHINZATO, M. C. **Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica**. Revista do Instituto Geológico, São Paulo, 27-28, 65-78, (2007).

SOBRERO, M.C., RONCO A, **Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Águas: Ensayo de toxicidad aguda com semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.)**. Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo, Ottawa, Canada, p. 71–79, 2004.

SORAES, Elisa Veridiane. **Bioensaios de Fitotoxicidade e biodegradabilidade em amostras de um lixiviado de um aterro sanitário tratado pela reação**

ferrioxalato. 2015. 80 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Fronteira Sul, Rio Grande, 2015. Disponível em:

<<https://rd.uffs.edu.br/handle/prefix>>. Acesso em: 19 out. 2019.

SOUZA, V. C; LORENZI, H; INSTITUTO PLANTARUM DE ESTUDOS DA FLORA. TEIXEIRA, J. P. **Avaliação dos efeitos tóxicos e genotóxicos do inseticida imidacloprido em *Artemia salina* e *Allium cepa* L.** 52f. 2008. **Monografia (Especialista em Gestão de Recursos Naturais)** – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma.

(Teleostei, Cichlidae). 2007. 69f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em <<http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/08/06-CTN4.pdf>>. Acesso em: 05 out. 2018. 2, pp. 309-314. 442 p.

TRINDADE, R. B. E.; SOARES, P. S. M. **RECUPERAÇÃO AMBIENTAL DE ÁREAS MINERADAS – UMA EXPERIÊNCIA DE GESTÃO**. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, Ministério da Ciência e Tecnologia, Rio de Janeiro, 2002.

WANG, J. et al. Supercritical hydrothermal synthesis of zeolites from coal fly ash for mercury removal from coal derived gas. *Fuel Processing Technology*, v. 136, p. 96–105, 2015.

YOUNGER, P. L., BANWART, S. A., HEDIN, R. S. 2002. **Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation**. Dordrech: Kluwer Academic Publishers.

## **ANEXO(S)**

### **Obtenção de zeólitas a partir de cinzas de rejeito de carvão mineral**

**Feltrin AC<sup>1</sup>, Santos EJ, Elyseu F, Melo KL , Angioletto E<sup>1</sup>**

O carvão é uma fonte energética de grande importância tanto no cenário mundial, quanto para Santa Catarina. A mineração gera grande impacto onde se instala, resultando em grandes quantidades de rejeito de minério de carvão. O rejeito é um material com capacidade calorífica inferior a do carvão. A matéria mineral gerada pela queima tanto do carvão, quanto de seu rejeito, se modifica ou decompõe-se, formando óxidos e poucas quantidades de sulfatos. A cinza proveniente do rejeito do carvão é fonte de alumínio e silício, sendo eles os elementos fundamentais na composição das zeólitas. Para isso foi realizado análise de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) para conhecimento dos elementos presentes nas cinzas. Assim, este trabalho tem como foco principal obtenção de zeólitas a partir de cinzas de rejeito de carvão mineral. O rejeito de carvão foi queimado a 850°C e as cinzas foram utilizadas na síntese através de tratamento hidrotérmico alcalino, utilizando no processo uma solução de hidróxido de sódio. A mistura reacional foi feita com proporção de 1:3 g de cinza/hidróxido de sódio a cada 8 mL de água e foi deixada a 24 h sob agitação a temperatura ambiente e a reação de síntese foi realizada a 150°C por 24 h. Como resultado, foi possível identificar a formação da fase hidroxissodalita através de confirmação por difratograma de raios X (DRX), conhecida principalmente como adsorvente de metais pesados, por isso, recomenda-se como estudos futuros, o teste desta zeólita na adsorção de metais pesados da drenagem ácida de mina, continuando assim o trabalho na área de recuperação ambiental.

**Palavras-chave:** Cinzas, Rejeito, Zeólita.